

JUL 5 1930

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. FOERSTER-Dresden, F. A. GOOCH-New Haven, Connecticut (U. S. A.), F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann

Göttingen

und

Wilhelm Biltz

Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Hefen von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.—

Porto: Inland Rm. —.60, Ausland Rm. —.80

Ausgegeben am 17. Juni 1930

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

	Seite
A. HANTZSCH und K. BERGER-Leipzig: Über Nitrosylperchlorat und Nitrosylsulfat sowie ihre farbigen Reduktionsprodukte. Mit 2 Figuren im Text. (17. April 1930.)	321
M. BOBTELSKY-Jerusalem: Über die Reaktionsgeschwindigkeit von Chromsäure und Jodwasserstoff in Gegenwart von neutralen Elektrolyten. Mit einer Figur im Text. (16. März 1930.)	337
M. BOBTELSKY und R. ROSOWSKAJA-ROSSIENSKAJA-Jerusalem: Über die Oxydationsgeschwindigkeit von Jodwasserstoff mittels Arsensäure in Gegenwart von Säuren und Salzen. (16. März 1930.)	346
G. F. HÜTTIG und R. MYTYZEK-Prag: Das System Cadmiumoxyd/Wasser. Mit 5 Figuren im Text. (14. April 1930.)	353
G. F. HÜTTIG und K. TOISCHER-Prag: Das System Berylliumoxyd/Wasser. Mit 4 Figuren im Text. (14. April 1930.)	364
I. SAWAI und M. NISHIDA-Kyoto: Über die Schrumpfkraft der Blattmetalle bei hoher Temperatur. Mit 10 Figuren im Text. (17. März 1930.)	375
R. BRUNNER-Wien: Neue Verbindungen und Reaktionen aus der Nitroprussidreihe. (15. April 1930.)	384
W. JANDER-Würzburg: Reaktionen im festen Zustande bei höheren Temperaturen. VI. Mitteilung. (9. April 1930.)	397
H. GINSBERG und G. HOLDER-Lautawerk: Zur Kenntnis des Titanfluorkaliums, K_2TiF_6 , und die Darstellung eines Oxyfluorids der Titanfluorwasserstoffsäure. I. Mit einer Figur im Text. (14. April 1930.)	407
N. R. DHAR und W. V. BHAGWAT-Allahabad (Indien): Einfluß der Intensität und Wellenlänge der einfallenden Strahlung auf die photochemische Reaktion zwischen Wasserstoff und Chlor. (17. März 1930.)	415
S. GHOSH und N. R. DHAR-Allahabad (Indien): Verhalten von Kieselsäure, Vanadinsäure, Wolframsäure, Molybdänsäure, Antimonsäure und Tellursäure im Kolloidzustand. (17. März 1930.)	421
E. MÜLLER und A. LUBER-Heidelberg: Berichtigung zu der Abhandlung: Über die Dissoziation der Kohlensäure und über ihre Einwirkung auf metallisches Nickel unter Druck	427
Preisauflage der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde. (5. Mai 1930.)	428

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge ihres Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

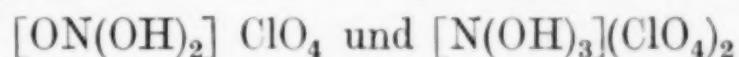
Über Nitrosylperchlorat und Nitrosylsulfat sowie ihre farbigen Reduktionsprodukte

Von A. HANTZSCH und K. BERGER

Mit 2 Figuren im Text

I. Über die empirische Formel des Nitrosylperchlorats

Das von K. A. Hofmann¹⁾ entdeckte Nitrosylperchlorat ist von uns deshalb nochmals untersucht worden, um es mit den beiden von uns²⁾ dargestellten Nitracidiumperchloraten



zu vergleichen, da es sowohl als Hydrat H_2O , $\text{NO} \cdot \text{ClO}_4$ als auch wasserfrei bestehen soll. Auch wir glaubten an die Existenz eines Hydrats³⁾, weil es alsdann analog der additiven Salzbildung der Nitracidiumperchlorate aus Perchlorsäure und Salpetersäure, aus Perchlorsäure und der allerdings hypothetischen freien Säure $\text{NO} \cdot \text{OH}$ durch Übergang des sauren Wasserstoffs der ersteren an die letztere entstanden und diese dadurch gemäß der Gleichung $\text{NO} \cdot \text{OH} + \text{HClO}_4 = [\text{N}(\text{OH})_2]\text{ClO}_4$ zum Kation geworden wäre.

Allein schon die Tatsache, daß das frisch gefällte angeblich hydratische Nitrosylperchlorat auch nach längerem Trocknen über Phosphorpentoxyd sich nicht verändert, also nicht verwittert, und daß die scharf getrocknete Verbindung gegen Wasser ebenso empfindlich ist, wie das nicht getrocknete Salz, stellt die Existenz eines wasserhaltigen Salzes in Frage. So gaben auch die Analysen der durch Einleiten eines Gemisches von NO_2 und NO in 70%ige Perchlorsäure dargestellten Präparate niemals auf das wasserhaltige Nitrosylperchlorat stimmende Werte, auch dann nicht, wenn die Präparate

¹⁾ K. A. Hofmann, Ber. 42 (1909), 2031.

²⁾ A. Hantzsch u. Kurt Berger, Ber. 61 (1928), 1328. Bei diesem Anlaß sei ein sinnentstellender Druckfehler auf S. 1329 berichtigt: Für das primär aus Salpetersäure entstehende Nitracidiumkation $\left[\text{O}=\text{N} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}\right]^+$ ist daselbst die ein H-Atom weniger enthaltende Formel $\left[\text{O}=\text{N} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{O} \end{smallmatrix}\right]^+$, also die der Salpetersäure versehentlich eingesetzt worden.

³⁾ A. Hantzsch, Ber. 58 (1925), 947, Anm. 12.

nur kurze Zeit auf Ton abgepreßt oder aus einer verdünnteren Perchlorsäure gewonnen waren.¹⁾

Die Analysenwerte der weniger scharf getrockneten Präparate liegen zwar etwas unter den für das wasserfreie Salz berechneten, aber nur deshalb, weil letztere noch feucht gewesen sein dürften und weil das Nitrosylperchlorat stark hygroskopisch ist und beim Abwiegen stets Wasser anzieht. Beim Vorliegen eines hydratischen Nitrosylperchlorats hätten daher die Analysenwerte noch unter den für dieses berechneten liegen müssen.

Zur Analyse wurde die Substanz in 25 cm³-Kölbchen abgewogen und in 80%iger Schwefelsäure gelöst. Von je 10 cm³ der mit 80%iger Säure bis zur Marke aufgefüllten Lösung wurde der Stickstoff als NO im Nitrometer und das Chlor nach CARIUS bestimmt.

Behandlung der Präparate	N in %	Cl in %
21 Tage über P ₂ O ₅ bei 15 mm getrocknet . . .	10,90	
Etwa 20 Stunden über P ₂ O ₅ bei 15 mm getrocknet	10,84	
Etwa 18 Stunden über P ₂ O ₅ bei 15 mm getrocknet	10,69	27,12
Etwa 12 Stunden über P ₂ O ₅ bei Atmosphärendruck getrocknet		27,03
Aus 70%ig. Perchlorsäure umkristallisiert, 3 Stdn. über P ₂ O ₅ bei Atmosphärendruck getrocknet .		26,82
1 Stunde über P ₂ O ₅ bei 15 mm getrocknet . . .	10,34	26,80
1/2 Stunde über P ₂ O ₅ bei Atmosphärendruck getrocknet	10,20	
	10,16	
Auf Ton abgepreßt, nach 10 Min. analysiert . .	10,24	
Für ON · ClO ₄	Ber. N 10,81	Cl 27,39
„ ON · ClO ₄ , H ₂ O	„ „ 9,49	„ 24,04.

Die folgenden Bestimmungen des Wasserverlustes von frischen, auf Ton abgepreßten Präparaten beim Stehenlassen über P₂O₅ unter Atmosphärendruck erwiesen ebenfalls die Nichtexistenz eines hydratischen Nitrosylperchlorates:

I. 1,6509 g Substanz nach	10 Tagen	12 Tagen	17 Tagen	18 Tagen
Gesamtverlust:	0,0026 g	0,0045 g	0,0048 g	0,0050 g
II. 0,3556 g Substanz nach	1 Tage	2 Tagen	5 Tagen	6 Tagen
Gesamtverlust:	0,0014 g	0,0023 g	0,0028 g	0,0030 g
Ber. Verlust für 1 Mol H ₂ O 12,22%; Gef. 0,30 und 0,84%.				

Dieser geringe Gewichtsverlust ist demnach nur auf anhaftende Feuchtigkeit zurückzuführen. Setzt man die Wägungen fort, so

¹⁾ Der naheliegende Versuch, das wasserfreie Salz additiv aus Cl₂O₇ und N₂O₃ (d. i. einem Gemisch von NO und NO₂) darzustellen, wurde nicht zu Ende geführt und auch nicht wiederholt, weil das nach der üblichen Vorschrift dargestellte Chlorheptoxyd aus unbekannter Ursache aufs heftigste explodierte.

beobachtet man zwar eine weitere Gewichtsabnahme von ein bis zwei Decimilligramm zwischen jeder Wägung, die aber davon herrührt, daß beim Öffnen des Exsikkators und Schließen der Wägegläschen Luftfeuchtigkeit hinzutritt, die aus dem Nitrosylperchlorat geringe Mengen Stickoxyde in Freiheit setzt. Die aus der Luft stammende Feuchtigkeit wird beim darauffolgenden Trocknen entfernt, so daß der scheinbare Wasserverlust tatsächlich durch Entweichen von etwas Stickoxyd bedingt ist.

Daß bei den Analysen zur Bestimmung des Wasserstoffs durch Verbrennung über Bleidioxyd stets etwas zuviel Wasser gefunden wurde, liegt nach unseren Erfahrungen daran, daß das Bleidioxyd, das in relativ großer Menge angewandt werden mußte, selbst durch tagelanges Erhitzen im Vakuum auf etwa 300° nicht vollständig entwässert werden kann. Erst Verbrennungen über Bleichromat, das bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden war, ergaben so wenig Wasser, wie es dem unvermeidlichen Plus bei normalen Analysen stark hygroskopischer Substanzen entspricht.

0,2885 g Substanz: 0,0078 g H₂O; 0,1755 g Substanz: 0,0134 g H₂O.

ClO₄·NO, H₂O Ber. H = 1,36%;

ClO₄·NO Ber. H = 0,0%; Gef. H = 0,30 und 0,85%.

Perchlorsäure und Stickstoffperoxyd

Diese bisher noch nicht untersuchte Reaktion verläuft bei Anwendung von absoluter Perchlorsäure sehr glatt. Sie ergibt, wie zu erwarten, ein gleichmolekulares Gemisch von Nitrosylperchlorat und Hydronitracidium-perchlorat [N(OH)₃](ClO₄)₂ und kann danach in drei Phasen zerlegt werden:

1. ClO₄H + N₂O₄ → ClO₄NO + NO₃H
2. ClO₄H + NO₃H → ClO₄[(HO)₂NO]
3. ClO₄H + ClO₄[(HO)₂NO] → (ClO₄)₂[(HO)₃N].

Sie kommt also wegen des stets vorhandenen Überschusses von Perchlorsäure erst bei der Bildung des Hydronitracidium-perchlorats zum Stillstand.

Die Richtigkeit obiger Gleichungen wurde, da sich Nitrosylperchlorat und Hydronitracidium-perchlorat nicht trennen lassen, dadurch erwiesen, daß eine Probe der rasch auf Ton abgepreßten Fällung nach zweistündigem Stehen über P₂O₅ auf ihren Verbrauch an Permanganat untersucht wurde. Hierzu wurde die Substanz in einem lose verschlossenen Wägegläschen in ein Kölbchen unter eine angesäuerte Permanganatlösung von bekanntem Gehalt gebracht,

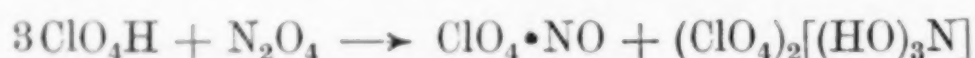
das Kölbchen gut verschlossen und dann das Wägegläschen durch Schütteln geöffnet. Nach vollständiger Absorption und Oxydation der nitrosen Gase wurde das unverbrauchte Permanganat zurücktitriert.

0,0512 g Subst. verbrauchten 2,69 cm³ 0,1035 n-Permanganatlösung.

Sauerstoffverbrauch ber. 4,07%; gef. 4,35%.

Daß der gefundene Wert für den Sauerstoffverbrauch etwas höher ist als der berechnete, ist durch die verschiedene Löslichkeit der beiden Perchlorate und zwar durch die geringere Löslichkeit des Nitrosylperchlorats bedingt.

Gegen Stickstoffperoxyd verhält sich also die Perchlorsäure wie die Schwefelsäure, da letztere hierbei Nitrosylsulfat¹⁾ und nicht freie Salpetersäure, sondern gelöst bleibendes Nitracidiumsulfat liefert. Mit einem Gemisch von N₂O₄ und überschüssigem Sauerstoff erzeugt die Perchlorsäure nicht durch Oxydation von Nitrosylperchlorat gebildete Nitracidiumperchlorate, sondern reagiert stets nur wie oben formuliert, also kurz nach der Gleichung



und zwar so glatt, daß reines Stickstoffperoxyd vollkommen absorbiert wird.

Das von WILKE-DÖRFURT durch Reaktion starker wäßriger Borfluorwasserstoffsäure mit Stickoxyden erhaltene Nitrosylfluorborat $\text{BF}_4 \cdot \text{NO}$ sollte zunächst auch wie das Nitrosylperchlorat als Hydrat entstehen. Da aber letzteres nicht existiert und Nitrosylsulfat von jeher nur wasserfrei erhalten worden ist, war auch die Existenz des Hydrats $\text{BF}_4 \cdot \text{NO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ unwahrscheinlich, zumal da sein Entdecker selbst die große Ähnlichkeit der Fluorborate mit den Perchloraten hervorhebt. Dies ist nach einem hierdurch veranlaßten Briefwechsel durch eine Nachprüfung der Versuche von Herrn WILKE-DÖRFURT bestätigt worden — was mit dessen freundlichst erteilter Einwilligung schon an dieser Stelle mitgeteilt werde.

II. Über die Konstitution des Nitrosylperchlorats und des Nitrosylsulfats

Zunächst wird nachgewiesen werden, daß beide Stoffe nicht homöopolare säureanhydridartige, sondern heteropolare Verbin-

¹⁾ In Analogie zum Nitrosylperchlorat wird Nitrosylschwefelsäure künftig Nitrosylsulfat genannt, entsprechend der in folgendem bewiesenen Tatsache, daß beide Verbindungen Salze sind.

dungen, also „Acidiumsals“ sind, daß also ihre üblichen Strukturformeln $\text{ClO}_4 \cdot \text{NO}$ und $\text{HO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{ONO}$ durch die Komplexformeln $[\text{ClO}_4][\text{NO}]$ und $[\text{HOSO}_3][\text{NO}]$ zu ersetzen sind, und daß schon deshalb die sogenannte Nitrosylschwefelsäure nicht nach F. RASCHIG Nitrosulfonsäure $\text{NO}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ sein kann. Sehr bemerkenswert ist danach, daß die Gruppe $[\text{NO}]$ in Verbindung mit starken Säureanionen als Kation auftritt, daß also das aus der salpetrigen Säure durch starke Säuren nach der Gleichung $\text{NO} \cdot \text{OH} + \text{HX} = [\text{N}(\text{OH})_2]^+ \text{X}^-$ primär zu erwartende Kation mit zwei Hydroxylgruppen nicht existenzfähig ist. Dies kann nur damit zusammenhängen, daß bekanntlich freie salpetrige Säure, im Unterschied zur Salpetersäure, nicht existiert, und daß deshalb zwar das „Nitracidium“-Kation aus Salpetersäure $[\text{O} : \text{N}(\text{OH})_2]^+$ besteht, aber das analoge „Nitrosacidium“-Kation aus salpetriger Säure sich wie die Säure selbst spontan anhydriert. Danach sollten die obigen Salze eigentlich „Anhydro-Nitrosacidiumsals“ genannt werden. Dennoch ist es wohl einfacher, für sie auch ferner ihre üblichen Namen Nitrosylperchlorat und Nitrosylsulfat beizubehalten.

Daß die Verbindung ClO_4NO ein normaler Elektrolyt und damit ein echtes Salz ist, zeigen die folgenden Versuche, wonach sie in wasserfreiem Nitromethan ebenso wie das Nitracidiumperchlorat $[\text{O}_2\text{N}(\text{OH})_2]\text{ClO}_4$ als normaler binärer Elektrolyt dissoziiert ist. Das nach der früher angegebenen Vorschrift möglichst gereinigte Nitromethan zeigte bei 25° (Versuch I) die zu große Leitfähigkeit $K_{25} = 29,9 \times 10^{-7}$, die trotz wiederholter Destillation über sublimatem P_2O_5 und HgO nicht herabgedrückt werden konnte; eine zweite Probe, die für den Versuch II verwendet wurde, besaß dagegen die normale, geringere Leitfähigkeit $K_{25} = 5,7 \times 10^{-7}$. Doch ergaben beide Versuche befriedigende Resultate.

I. v	58,9	117,7	235,4	470,8	941,6	1883	∞
μ_v	51,8	65,2	78,7	91,4	100,8	108,5	115
II. v		175	350	700	1400	2800	∞
μ_v		76,3	88,8	99,2	108,8	114,5	117

Für das Nitrosylsulfat konnte dieser direkte Beweis wegen seiner minimalen Löslichkeit in Nitromethan nicht erbracht werden. Dafür ist aber seine Natur als Salz durch die vor 26 Jahren ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen in absoluter Schwefelsäure erwiesen worden, da es darin als normaler völlig dissoziierter binärer Elektrolyt enthalten ist.¹⁾ Wäre diese Verbindung nach RASCHIG Nitrosulfon-

¹⁾ A. HANTZSCH, Z. phys. Chem. 65 (1909), 57.

säure $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{SO}_3\text{H}$, so müßte sie in Schwefelsäure gleich der Trichlor-essigsäure und der Benzolsulfonsäure als die stärkste aller Sulfonsäuren monomolar, d. h. unverändert gelöst sein. Endlich weist auch diese Lösung nach den später folgenden Tafeln eine Endabsorption auf; Nitrosulfonsäure sollte dagegen, wie die Lösung von Nitromethan¹⁾ und Nitroessigsäure²⁾ in Schwefelsäure das charakteristische Bandenspektrum der aliphatischen Nitroverbindungen zeigen.

Außer diesen entscheidenden physikochemischen Beweisen sind aber auch die folgenden bekannten chemischen Reaktionen nur mit der Nitrosoformel $\text{ON} \cdot \text{OSO}_3\text{H}$, nicht aber mit der Nitroformel $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ vereinbar:

1. Die Bildung der Verbindung aus salpetriger Säure und Schwefelsäure sowie die Rückbildung der salpetrigen Säure durch Hydrolyse. Bei der Entstehung von Nitrosulfonsäure müßte nach der Reaktion $\text{HO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH} + \text{NO}_2\text{H} \rightarrow \text{HO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ eine Hydroxylgruppe durch die Nitrogruppe ersetzt werden, was noch niemals beobachtet worden ist. Noch unglaublicher wäre es, daß bei der analogen Bildung des Nitrosylperchlorats letzteres die Formel $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{ClO}_3$ erhalten, die Perchlorsäure also in eine Nitroverbindung übergeführt werden müßte.

2. Die Bildung des Nitrosylsulfats aus saurem Silbersulfat und Nitrosylchlorid.³⁾

3. Sein Zerfall durch Chlorwasserstoff in Schwefelsäure und Nitrosylchlorid.⁴⁾

4. Seine Umsetzung mit Äther in Äthylschwefelsäure und Äthylnitrit.⁵⁾

5. Sein Übergang durch Acetylchlorid und Benzoylchlorid in Acetyl- bzw. Benzoylschwefelsäure und Nitrosylchlorid.⁵⁾

6. Seine Fähigkeit, nitrosierend zu wirken.

7. Die von uns festgestellte Unmöglichkeit, diese Verbindung zu Aminosulfonsäure zu reduzieren, die aus Nitrosulfonsäure leicht und quantitativ entstehen sollte.⁶⁾

¹⁾ BALY u. DESCH, Soc. 93 (1908), 1750.

²⁾ HANTZSCH u. K. VOIGT, Ber. 45 (1912), 112.

³⁾ BERL, Z. angew. Chem. 32 (1910), 2252.

⁴⁾ TILDEN, Journ. chem. Soc., London 27 (1874), 630.

⁵⁾ ELLIOT, KLEIST, WILKINS u. WEBB, Journ. chem. Soc., London 128 (1928), 1219.

⁶⁾ Daß diese Reduktion nach einer Angabe in EPHRAIMS Lehrbuch d. anorg. Chemie ausgeführt worden sei, ist nach Privatmitteilung des Verfassers auf eine

All diesen Tatsachen gegenüber ist die Ansicht RASCHIG's, daß sich aus schwefliger Säure und Salpetersäure nach den Gleichungen $\text{SO}_2 + \text{HONO}_2 \rightarrow \text{HO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NO}_2^1)$ bzw. $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{OH} + \text{H} \cdot \text{SO}_2\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\text{N} \cdot \text{SO}_2\text{OH}^2)$ direkt Nitrosulfonsäure bilden soll, nicht haltbar. Vielmehr werden sich beide Stoffe zuerst zu N_2O_3 und SO_4H_2 umsetzen, die sich dann sekundär additiv zu Nitrosylsulfat verbinden.

Auch die von W. MANCHOT und H. SCHMID³⁾ sowie von JONES, PRICE und WEBB⁴⁾ aus 2SO_3 und N_2O_4 erhaltene Verbindung $\text{S}_2\text{O}_9\text{N}_2$, die letztere bei ihren Versuchen zur Darstellung von neutralem Dinitrosylsulfat $\text{SO}_4(\text{NO})_2$ erhalten haben, ist nach W. MANCHOT keine Nitroverbindung, sondern Nitrosylpyrosulfat $\text{S}_2\text{O}_7(\text{NO})_2$; nur daß dessen Strukturformel $\text{ON} \cdot \text{OSO}_2\text{-O-SO}_2\text{O} \cdot \text{NO}$ wohl auch in die Komplexformel $[\text{ON}][\text{O}_3\text{S-O-SO}_3][\text{NO}]$ umzuformen ist. Die Nichtexistenz des Dinitrosylsulfats ist ebenso wie die eines festen Nitracidiumsulfats $[\text{ON}(\text{OH})_2]\text{SO}_4\text{H}$ gegenüber der Isolierbarkeit der entsprechenden Pyrosulfate dadurch zu erklären, daß die Schwefelsäure viel schwächer ist als die Pyroschwefelsäure und daher eine viel geringere Fähigkeit besitzt, mit schwächeren Säuren (durch deren Überführung in Kationen) Acidiumsalze zu bilden. Und da andererseits salpetrige Säure viel schwächer ist als Salpetersäure, ist Nitrosylsulfat im festen Zustand zu isolieren, Nitracidiumsulfat aber nur in Lösung von konzentrierter Schwefelsäure nachzuweisen.

Allein obgleich die „Nitrosylschwefelsäure“ nach obigen eindeutig eine Nitrosoverbindung, also nicht Nitrosulfonsäure ist, soll sie doch nach J. BIEHRINGER und W. BORSUM⁵⁾ tautomer reagieren im Sinne einer Gleichgewichtssäure $\text{ON} \cdot \text{OSO}_3\text{H} \rightleftharpoons \text{O}_2\text{N} \cdot \text{SO}_3\text{H}$, und damit wenigstens indirekt die Existenz der Nitrosulfonsäure bewiesen sein. Diese Angaben sind auch in verschiedene vortreffliche Lehrbücher, wie in die von K. A. HOFMANN und F. EPHRAIM, übergegangen, von R. MEYER in seinen „Vorlesungen über die Geschichte der Chemie“ als ein typischer Isomeriefall einer einfachen anorganischen Verbindung (S. 285) bezeichnet und auch in AEBEGG's

mündliche Mitteilung FRIEDHEIM's zurückzuführen, die aber nicht nachgeprüft worden ist; sie beruht aber sicher auf einem Irrtum.

¹⁾ LUNGE u. BERL, Z. angew. Chem. 19 (1906), 886.

²⁾ RASCHIG, Z. angew. Chem. 18 (1905), 1302.

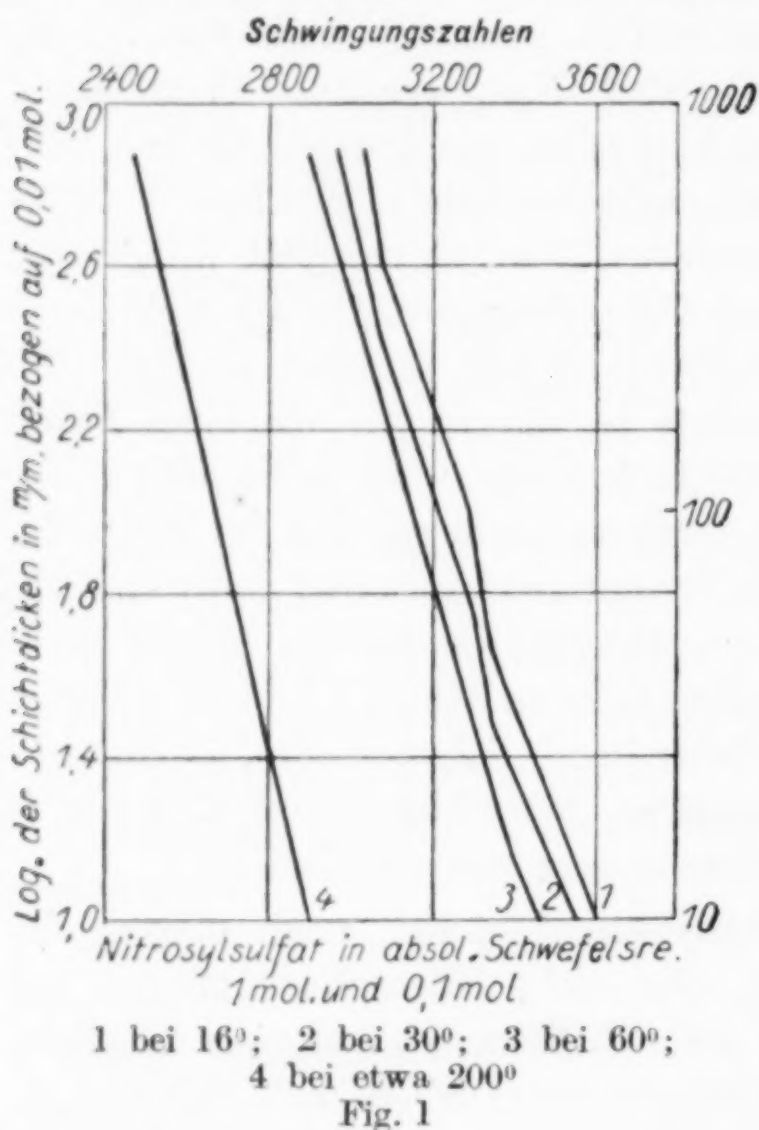
³⁾ W. MANCHOT u. H. SCHMID, Ber. 62 (1929), 1261.

⁴⁾ JONES, PRICE u. WEBB, Chem. Zbl. 1929, II, 845.

⁵⁾ J. BIEHRINGER u. W. BORSUM, Ber. 49 (1916), 1402.

Handbuch der anorganischen Chemie (Bd. IV, 1) als richtig aufgenommen worden. — Allein diese Angaben sind unrichtig.

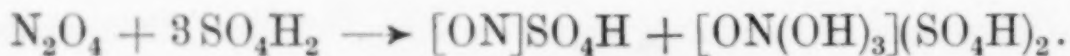
Nach BIEHRINGER und BORSUM sei dieses Gleichgewicht dadurch nachgewiesen worden, daß Lösungen von Nitrosylsulfat auf Dimethylanilin nicht nur nitrosierend, sondern auch nitrierend wirken sollen; und da bei steigender Temperatur die Bildung von Nitrodimethylanilin zunimmt und die von Nitrosodimethylanilin abnimmt, soll



sich das Gleichgewicht beim Erwärmen auf die Seite der Nitrosulfonsäure verschieben. Diese Schlußfolgerungen sind von Dr. RICHARD SPERLING, der die Lösungen aller Oxyde und Säuren des Stickstoffs in Schwefelsäure bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen genau untersucht hat, optisch und chemisch als unhaltbar erwiesen worden.¹⁾ Hier seien nur die wichtigsten Resultate kurz angeführt.

Die farblosen verdünnten Lösungen von N_2O_3 oder NO_2K in absoluter Schwefelsäure enthalten nur Nitrosylsulfat; ebenso sind

die verdünnten Lösungen von N_2O_4 farblos und enthalten, da ihre Absorptionskurven zwischen denen des Nitrosylsulfats und des Nitracidiumsulfats liegen, gleichmolare Mengen dieser Salze. Stickstoffperoxyd wird also durch Schwefelsäure in demselben Sinne zersetzt wie durch Wasser, da die Acidiumsalze der salpetrigen Säure und der Salpetersäure entstehen:



Mit zunehmender Konzentration von N_2O_3 und N_2O_4 werden aber diese schwefelsauren Lösungen immer deutlicher gelb; sie enthalten etwa von der Konzentration 2 Mol an Stickstoffperoxyd in

¹⁾ Dissertation Leipzig, 1925.

Form von Solvaten, was bekanntlich auch für die konzentrierteren wäßrigen Lösungen beider Oxyde gilt. Entsprechendes erfolgt aber auch durch Zunahme der Temperatur, wie Fig. 1 zeigt. Wieder analog wie die wäßrigen Lösungen der salpetrigen Säure werden die 0,1 mol. Nitrosylsulfatlösungen beim Erwärmen gelb; ihre Kurve verschiebt sich — entsprechend der Tatsache, daß das feste Salz sich bei etwa 70° unter Entwicklung braungelber Dämpfe von NO_2 zersetzt — mit steigender Temperatur immer stärker nach dem sichtbaren Spektralgebiet, bis sie bei etwa 200° der konzentrierten Lösung von NO_2 in SO_4H_2 sehr ähnlich geworden ist. Nitrosylsulfat in Schwefelsäure zersetzt sich also beim Erwärmen als solches, geht aber hierbei nicht in Nitrosulfonsäure über. Auch sollte durch die letztere, da die Nitrogruppe in allen bisher untersuchten Verbindungen eine schwächere Absorption zeigt als die Nitrosogruppe, die Kurve des Nitrosylsulfats mit steigender Temperatur umgekehrt nach kürzeren Wellen verschoben werden.

Noch leichter wird aber Nitrosylsulfat, selbst in 0,1 mol. Lösung in absoluter Schwefelsäure, durch wenig Wasser zersetzt, wie Fig. 2

veranschaulicht. Schon durch einige Prozente Wassergehalt verschiebt sich die Kurve durch Bildung von Stickstoffperoxyd ähnlich wie durch Steigerung der Temperatur und ist in einer etwa 58%igen Säure von der Zusammensetzung $\text{SO}_4\text{H}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ mit einer solchen von NO_2 in SO_4H_2 so gut wie identisch geworden. Das Wasser hat alsdann, weil es ein viel stärkeres Basenanhydrid als N_2O_3 ist, das letztere vollständig unter Bildung eines Polyhydroxyniumsalzes verdrängt. „Absolutes“ Nitrosylsulfat ist also nur in einer Lösung von absoluter Schwefelsäure unzerlegt enthalten.

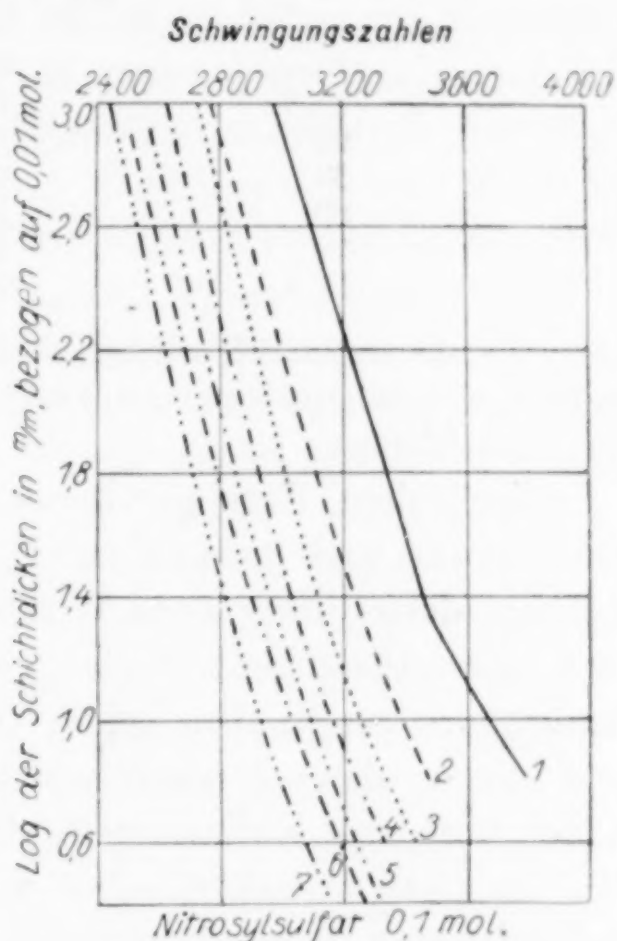


Fig. 2

Die aus der Kurve des Nitrosylsulfats in absoluter Schwefelsäure und der Kurve des Stickstofftetroxyds in Schwefelsäure nach der Formel von G. HÜTTIG¹⁾ berechneten Mengen des noch unzersetzten Nitrosylsulfats in Abhängigkeit vom Wassergehalte der Schwefelsäure sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Konzentration der Schwefelsäure in %	Anzahl Mole H_2O auf 1 Mol H_2SO_4	Noch unzersetztes Nitrosylsulfat in Molprozenten
98	0,1	98,9
95,6	0,25	96,6
92	0,47	92,7
87	0,82	80,6
80	1,34	72,3
70	2,33	50,2
57,5	4,0	0,0

Hieraus ergibt sich zufolge einer hier nicht angeführten graphischen Darstellung eine nahezu lineare Abhängigkeit dieser Hydrolyse vom Wassergehalt der Schwefelsäure.

Nach dem Ergebnis dieser Untersuchung muß aber die von BIEHRINGER und BORSUM zur Reaktion auf Dimethylanilin benutzte Lösung, deren nitrierende Wirkung mit steigender Temperatur stieg und deren Gleichgewicht sich gleichzeitig nach der Seite der Nitrosulfonsäure verschieben sollte, erhebliche Mengen von Salpetersäure und Stickoxyden enthalten haben. Denn die genannten Autoren lösten 1 Mol 96%iges Kaliumnitrit, das also wohl noch einige Prozente Kaliumnitrat enthalten haben wird, in nur 3 Mol einer nur 96%igen Schwefelsäure, deren Menge sich durch das zugefügte Dimethylanilin noch verringerte. Eine solche Lösung muß aber außer Salpetersäure wegen des Wassergehaltes der Schwefelsäure erhebliche Mengen von Stickoxyden enthalten, da ihre Zusammensetzung nach Abzug des gebildeten Kaliumsulfats annähernd der empirischen Formel $(1\text{NO} \cdot \text{SO}_4\text{H}, 1\text{SO}_4\text{H}_2, 2\text{H}_2\text{O})$ entspricht, wenn man von der durch das beigemengte Kaliumnitrat erzeugten Salpetersäure absieht. Daß ein solches Gemisch sehr reich und geradezu übersättigt an Solvaten von N_2O_3 und N_2O_4 sein muß, geht bereits aus den Angaben der Autoren hervor, wonach die Lösung schon wenig über 40° reichlich Stickoxyde entwickelte, während Lösungen, die nur Nitrosylsulfat enthalten, dies erst bei viel höherer Temperatur tun. Ein solches Gemisch muß also nicht nur nitrosierend, sondern auch nitrierend, und zwar mit steigender Temperatur steigend wirken, weil dadurch auch die Bildung von Stickstoffperoxyd aus Nitrosylsulfat steigt. So wurden durch Dr. R. SPERLING zwar unter Be-

¹⁾ G. HÜTTIG, Phys. Chem. 88 (1914), 127.

achtung von BIEHRINGER's Vorschriften dessen Ergebnisse bestätigt, aber gegenüber dessen Schlußfolgerung durch genaue Versuche festgestellt, daß aus Dimethylanilin durch Reaktion mit Lösungen von Nitrosylsulfat in absoluter Schwefelsäure unter den verschiedensten Bedingungen, selbst bei 50°, niemals auch nur eine Spur von Nitrodimethylanilin, sondern ausschließlich die Nitrosoverbindung erhalten wird. Auch in den zahlreichen anderen Fällen, in denen mit Nitrosylsulfat „nitriert“ worden ist, sind stets mehr oder weniger stark wasserhaltige, d. i. partiell zersetzte Lösungen angewandt worden. Reine, unzersetzte Lösungen von Nitrosylsulfat wirken also nur nitrosierend, in Übereinstimmung mit den oben zitierten Resultaten der Arbeit von ELLIOT, KLEIST, WILKINS und WEBB.

Aber ebensowenig wie diese chemischen Versuche sprechen auch die optischen Untersuchungen von H. J. SCHLESINGER¹⁾ für die Existenz einer Nitrosulfonsäure, obgleich auch er aus seinen Kurven auf die Nitrosulfonsäureformel zu schließen glaubt. Denn diese Messungen und deren Deutung können nach denen von Dr. R. SPERLING sowie den früheren von Dr. WILLY SCHMIDT²⁾ nicht richtig sein. Dies gilt schon für die aus den Absorptionskurven des Systems ($\text{NO} \cdot \text{SO}_4\text{H}$, SO_4H_2 , H_2O) abgeleitete Folgerung SCHLESINGER's von der Existenz eines Gleichgewichtes ($\text{NOSO}_4\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_4\text{H} + \text{NO}_2\text{H}$, das in 40%iger Schwefelsäure vollkommen auf die Seite der salpetrigen Säure verschoben sein soll³⁾, während unzersetzte freie salpetrige Säure nur in etwa 0,1 n-Lösung existiert, konzentriertere Lösungen dagegen auch N_2O_3 bzw. $\text{NO} + \text{NO}_2$ enthalten. Unrichtig ist ferner die von SCHLESINGER gemachte Annahme, daß die Absorption der salpetrigen Säure mit der ihm anscheinend unbekannten Absorption von Stickstofftetroxyd in Schwefelsäure praktisch identisch sein soll, da diese beiden Lösungen wesentlich verschieden absorbieren⁴⁾, so daß seine Kurven nicht als Mischkurven der Lösungen von Nitrosylsulfat und salpetriger Säure gedeutet werden können. Auch sein Versuch, das vermeintliche Gleichgewicht durch Hintereinanderschalten der Lösungen von Nitrosylsulfat und salpetriger Säure zu bestimmen, ist deshalb nicht beweiskräftig, weil SCHLESINGER nicht die Schichtdicke der Nitrosylsulfatlösung, sondern nur die der Lösung der salpetrigen Säure verändert hat.

¹⁾ H. J. SCHLESINGER, Journ. amer. chem. Soc. **45** (1923), 1866; Chem. Zbl. **1923** III, 1146.

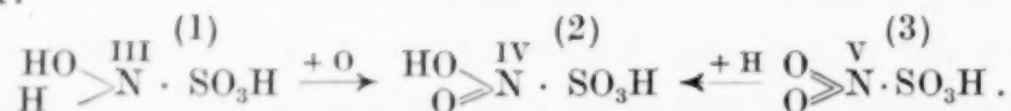
²⁾ W. SCHMIDT, Dissertation Leipzig, 1923.

³⁾ It follows, therefore, that in sulfuric acid of this concentration, nitrosylsulfuric acid is completely hydrolyzed to nitrous acid. (l. c. S. 1866).

⁴⁾ Vgl. Dissertation R. SPERLING, Leipzig 1935.

III. Die blauvioletten Reduktionsprodukte des Nitrosylsulfats und Nitrosylperchlorats

Die Existenz des vielfach untersuchten, bekanntlich auch beim Bleikammerprozeß auftretenden merkwürdigen blauen Stoffs ist von F. RASCHIG auch als Beweis für seine Auffassung des Nitrosylsulfats als Nitrosulfonsäure angesehen worden, da dieser Stoff als Zwischenglied zwischen Hydroxylamin-mono-sulfonsäure (1) und Nitrosulfonsäure (3) eine „Nitrosisulfonsäure“ (2) sein soll, weil er aus der vermeintlichen Nitrosulfonsäure (d. i. Nitrosylsulfat) durch Reduktion entsteht, aber auch direkt aus Hydroxylamin-mono-sulfonsäure durch Oxydation entstehen und danach eine Sulfonsäure des vierwertigen Stickstoffs sein soll:



Diese Beweisführung, nach der auch die beiden von ihm mit den Formeln (2) und (3) versehenen Stoffe zu den Schwefel-Stickstoffsäuren gehören würden, basiert erstens darauf, daß die blaue Verbindung aus Hydroxylamin-mono-sulfonsäure durch Oxydation mit CARO'scher Säure entsteht, und zweitens auf der Analyse des bei Anwesenheit von Kupfersalzen gebildeten blauvioletten „Kupfersalzes“. RASCHIG hat die Entstehung dieser blauen „Nitrosisulfonsäure“ aus Hydroxylamin-mono-sulfosäure nur bei Anwesenheit von Kupfersalzen nachweisen können und sagt hierzu selbst¹⁾: „Der einzige Einwand, der gegen die Beweiskraft des Versuches noch geltend gemacht werden dürfte, wäre der, daß man annehmen könnte, die Hydroxylaminmonosulfosäure spalte sich, wozu sie notorisch große Neigung hat, bei dem Versuch in Hydroxylamin und Schwefelsäure; ersteres werde durch die CARO'sche Säure zu Stickoxyd oxydiert, welches sich in kupferhaltiger Schwefelsäure zur blauen Nitrosisulfosäure auflöst.“ Er glaubt, diesen Einwand durch den Nachweis entkräftet zu haben, daß nur die Oxydation der Sulfosäure des Hydroxylamins mittels CARO'scher Säure bei Anwesenheit von Kupfersalzen zur Bildung der blauen Verbindung und weiter zur „Nitrosulfonsäure“ führt, daß man dagegen bei der Oxydation des freien Hydroxylamins unter den gleichen Bedingungen keine Nitrosisulfosäure erhält. Allein trotz dieses negativen Resultats kann sich die bei der Oxydation der Hydroxylamin-mono-sulfosäure intermediär auftretende „Nitrosisulfosäure“ aus dem hierbei entstandenen Stickoxyd gebildet haben; denn nach RASCHIG's eigenen

¹⁾ RASCHIG, Z. angew. Chem. 18 (1905), 1309.

Untersuchungen¹⁾ verläuft „die Zerstörung der Hydroxylamin-mono-sulfosäure durch Oxydationsmittel, gleichgültig ob in saurer oder in alkalischer Lösung, immer über die stickoxydschweflige Säure, bleibt in alkalischer Flüssigkeit an dieser Stelle stehen, und erst wenn man nachher ansäuert, geht sie weiter . . . bei genügend großem Überschuß sogar soweit, daß fast aller Stickstoff in Salpetersäure übergeht.“ Hiernach ist es also sogar wahrscheinlich, daß die Oxydation der Hydroxylamin-mono-sulfosäure Stickoxyd liefert und damit bei Anwesenheit von Kupfersalzen intermediär zur Bildung von „Nitrosisulfonsäure“ führt. Eine Spaltung der Hydroxylamin-monosulfosäure in Hydroxylamin und Schwefelsäure findet hierbei also gar nicht statt.

Völlig unvereinbar mit RASCHIG's Formeln ist aber auch die von uns nachgewiesene Bildung ganz analoger blauvioletter Verbindungen aus Nitrosylperchlorat. Dieses Salz von der Komplexformel $[\text{ON}]\text{ClO}_4$, das in 70%iger Perchlorsäure — ebenso wie Nitrosulfat in 80%iger Schwefelsäure — nach Zusatz von Quecksilber im Nitrometer quantitativ in Stickoxyd übergeht, wird in einer Lösung von 80%iger Perchlorsäure nach Zusatz von Quecksilber ebenfalls vorübergehend blauviolett. Wäre Nitrosylsulfat nach RASCHIG Nitrosulfonsäure $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{SO}_3\text{H}$, so müßte das Nitrosylperchlorat die analoge Nitroverbindung $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{ClO}_3$ sein, die Perchlorsäure also durch salpetrige Säure nach der Gleichung $\text{ClO}_3\cdot\text{OH} + \text{HNO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{ClO}_3\cdot\text{NO}_2$ nitriert werden, und in der blauvioletten, durch Quecksilber reduzierten Lösung die Verbindung $\text{HO}\begin{smallmatrix} \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}\text{N}\cdot\text{ClO}_3$

vorhanden sein. Diese Lösung wird allerdings, wieder ebenso wie die aus Nitrosylsulfat erhaltene, durch Zusatz eines Tropfens von Kupfersulfat- oder Kupferperchloratlösung noch intensiver blauviolett; sie sollte alsdann das Cuprisalz $\text{Cu}(\text{O}_2\text{N}\cdot\text{ClO}_3)_2$ enthalten, und damit dem blauvioletten Salz der Nitrosulfonsäure entsprechen, dem RASCHIG die Formel $\text{O}_2\text{N}-\text{SO}_3-\text{Cu}-\text{SO}_3-\text{O}_2\text{N}$ zuerteilt hat. Allein diese Salzformeln können

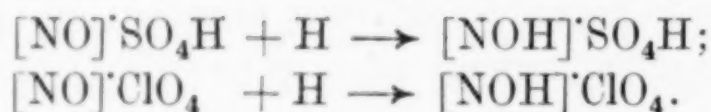
auch deshalb nicht richtig sein, weil beide Verbindungen in sehr stark sauren Lösungen entstehen, aber bekanntlich alle echten Salze von überschüssigen starken Säuren umgekehrt völlig zersetzt werden. In diesen violetten Lösungen kann, auch nach den Untersuchungen

¹⁾ Vgl. F. RASCHIG, Schwefel- und Stickstoffstudien, Verlag Chemie, Leipzig-Berlin, 1924, S. 160—161.

MANCHOT's¹⁾, das Kupfer nur durch Verbindung mit Stickoxyden einen säurestabilen Komplex erzeugt haben, der also kein „Salz“ der blauen Säure ist. Diese letztere ist nach der Ansicht von MANCHOT sowie von SCHLESINGER und SALATHE (l. c.) eine lockere Verbindung von Stickoxyden mit Schwefelsäure²⁾ (bzw. Perchlorsäure), und damit ähnlich den bekannten blauen bis blaugrünen Lösungen von Stickoxyden in Salpetersäure, weil sich die nicht zu stark mit Schwefelsäure verdünnten Lösungen schon beim Schütteln, im Vakuum und beim Durchleiten von indifferenten Gasen, wie Luft, Kohlendioxyd und Wasserstoff, entfärben.

Doch dürften die beiden Oxyde NO und NO₂ in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen, da die blauen Verbindungen nur beim Einleiten von Stickoxyden in etwas wasserhaltige Lösungen von Nitrosylsulfat in Schwefelsäure bzw. von Nitrosylperchlorat in Perchlorsäure entstehen, in denen also diese Nitrosacidiums Salze bereits partiell zersetzt sind.

Schließlich ist aber noch eine andere Auffassung dieser blauen Verbindungen möglich, wonach sie definierte und genau formulierbare Salze sein könnten, und zwar Reduktionsprodukte des Nitrosyliumsulfats und -perchlorats, die alsdann einfach durch Addition eines Wasserstoffatoms an das Nitrosylium-Kation gebildet sein würden:



Das vom dreiwertigen Stickstoff sich ableitende Kation [NO]⁺ würde hiernach zu einem gleichfalls einwertigen, aber vom zweiwertigen Stickstoff, d. i. vom Stickoxyd ableitbaren Kation reduziert werden. Nun wird allerdings Stickoxyd bekanntlich nicht, wie man hiernach erwarten könnte, von Schwefelsäure und Perchlorsäure unter additiver Salzbildung, $\text{NO} + \text{H} \cdot \text{SO}_4\text{H} \longrightarrow [\text{NOH}]^+\text{SO}_4\text{H}$, gelöst³⁾; allein ähn-

¹⁾ W. MANCHOT, Z. angew. Chem. **25** (1912), 1055; Ber. **59** (1926), 2680.

²⁾ Dasselbe wird auch für die von JULIUS MEYER und WALTER GULBINS [Ber. **59** (1926), 456] entdeckte sogenannte Nitrosi-Selensäure gelten, da ihr von den Autoren die Formel $\text{O}=\text{N} \cdot \text{SeO}_3\text{H}$ nur wegen ihrer Ähnlichkeit mit der an-



geblichen Nitrosi-Sulfonsäure erteilt worden ist.

³⁾ Daß reine wasserfreie Schwefelsäure beim Einleiten von Stickoxyd sich nicht nach RASCHIG schwach rötlich färbt, sondern nach MANCHOT, Z. angew. Chem. **23** (1910), 2113, wenn sie kein Eisensulfat enthält, farblos bleibt, ist auch von Dr. R. SPERLING bestätigt worden, der hierbei optisch völlige Durchlässigkeit feststellte.

lich wird auch Stickoxydul, obgleich es als Säureanhydrid aus untersalpetriger Säure entsteht, selbst von den stärksten Basen nicht wieder zu Hyponitriten gelöst, die auch nur durch Reduktion gebildet werden. Ebenso ist wegen der Ansicht von MANCHOT, daß in diesen blauen Lösungen deshalb nur Gemische von Stickoxyden enthalten seien, weil sie schon beim Durchleiten indifferenten Gase zersetzt werden, daran zu erinnern, daß Ähnliches auch für die bekannten tiefbraunen Additionsprodukte von Stickoxyd an Ferrosalze wie $\text{ON} \cdot \text{FeCl}_2$ gilt, da sie auch sehr leicht das Stickoxyd wieder abgeben.

Die in obiger Formel enthaltene Annahme, daß das Kation $[\text{NOH}]^+$ intensiv farbig sein müßte, erscheint zwar auffallend, ist aber doch kein Unikum, weil schon die Gruppe NO sich optisch anomal verhält: als Kation nur im Ultraviolett schwach absorbierend und als freies Stickoxyd noch schwächer absorbierend, wirkt letzteres doch durch Addition an Ferrosalze als intensiver Chromophor. Und da dasselbe für den sicher dreiwertigen Stickstoff der blauen aliphatischen Nitrosoverbindungen $\text{R}_3\text{C}-\text{NO}$ gilt, wird auch die blaue Farbe des flüssigen Stickstofftrioxyds von einem Gehalt an der Nitrosoverbindung $\text{O}_2\text{N}-\text{NO}$ oder NO_2-NO herrühren. Und da auch die primären Reduktionsprodukte der Salpetersäure intensiv farbig sind, dürfte dasselbe wohl auch für die hier behandelten blauen Reduktionsprodukte der farblosen Nitrosyliumsalze angenommen werden. Man könnte erstere danach als „Hydronitrosyliumsalze“ bezeichnen.

Die violetten, etwas stabileren Kupferverbindungen würden, falls sie mit den blauen Salzen direkt zusammenhängen, zu der großen Klasse der farbigen komplexen Nitrosoverbindungen der Schwermetallsalze gehören, für die eine bestimmte Formel noch nicht aufgestellt werden kann.

Zusammenfassung

Nitrosylperchlorat besteht nicht als Hydrat, sondern nur wasserfrei, wie Nitrosylsulfat und auch Nitrosyl-Fluorborat. Es ist zufolge seiner Leitfähigkeit in Nitromethan gleich den Nitracidiumperchloraten ein normaler Elektrolyt, entspricht also als Nitrosacidium-perchlorat oder richtiger Anhydro-Nitrosacidium-perchlorat der Salzformel $[\text{ClO}_4]^+[\text{NO}]^-$.

Auch die sogen. Nitrosylschwefelsäure besitzt die alte Strukturformel von G. LUNGE $\text{HO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{ONO}$, ist aber wegen ihres Molekulargewichts in Schwefelsäure auch ein Salz, d. i. saures Nitros-

acidiumsulfat von der Komplexformel $[\text{HO} \cdot \text{SO}_3][\text{NO}]$. Als unrichtig ist erwiesen worden, daß dieses Nitrosylsulfat nach F. RASCHIG Nitrosulfonsäure $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ sein soll; ebenso, daß es nach J. BIEHRINGER und W. BORSUM in Schwefelsäure wegen seiner nicht nur nitrosierenden, sondern angeblich auch nitrierenden Wirkung als Gleichgewicht dieser beiden Isomeren gelöst sei. Dasselbe gilt für eine ähnliche Ansicht von H. J. SCHLESINGER. Nitrierung findet nur in wasserhaltigen Lösungen durch Hydrolyse unter Bildung von Stickoxyden statt, die als Solvate gelöst bleiben. Nitrosylsulfat ist nur in absoluter Schwefelsäure unzersetzt löslich und wirkt alsdann nur nitrosierend.

Das vielfach untersuchte, sehr instabile blaue Reduktionsprodukt des Nitrosylsulfats, das RASCHIG als Nitrosulfonsäure bezeichnet und gemäß der Formel $\text{HO} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{N} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ als ein Derivat des vierwertigen Stickstoffs aufgefaßt hat, entspricht sicher nicht dieser Strukturformel, da aus Nitrosylperchlorat in Perchlorsäure durch dieselbe Reduktion ein ähnliches farbiges Produkt entsteht, auf das RASCHIG's Formel nicht übertragen werden kann. Auch die aus beiden blauen Stoffen entstehenden, etwas stabileren violetten Kupferverbindungen können wegen ihrer Existenz in überschüssiger Schwefelsäure bzw. Perchlorsäure nicht echte Kupfersalze dieser „blauen Säure“ sein, sondern müssen Komplexverbindungen mit Bindung des Kupfers an Stickoxyde sein, was schon W. MANCHOT für die aus Nitrosylsulfat entstehende Kupferverbindung nachgewiesen hat. Diese stets etwas wasserhaltigen Lösungen enthalten nach W. MANCHOT nur Solvate von Stickoxyden, könnten aber auch durch Reduktion von NO ein vom zweiwertigen Stickstoff abgeleitetes einwertiges farbiges Kation $[\text{NOH}]^+$, also „Hydronitrosylium-Salze“ $[\text{NOH}]^+\text{X}'$ enthalten.

Leipzig, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. April 1930.

Über die Reaktionsgeschwindigkeit von Chromsäure und Jodwasserstoff in Gegenwart von neutralen Elektrolyten

Von M. BOBTELSKY

Mit einer Figur im Text

I. Allgemeines

Seiner Zeit haben wir die Reaktion zwischen Chromsäure und Bromwasserstoff in Gegenwart von Säuren und Salzen einer näheren Untersuchung unterworfen¹⁾. In einer weiteren Arbeit verfolgten wir die Reaktion zwischen $\text{CrO}_3 + \text{HCl}$ ²⁾. Es war uns daher von Interesse, unsere Untersuchung nach denselben Gesichtspunkten auch auf die $\text{CrO}_3 + \text{HJ}$ -Reaktion auszudehnen. Wie ich seiner Zeit angedeutet habe³⁾, erleidet die Reaktionsgeschwindigkeit des Prozesses in Gegenwart von H-Ionen eine sprungweise Änderung, wenn wir im Prozeß: Chromsäure + Halogenwasserstoffsäure das Br- durch J- ersetzen. Im ersten Fall kann die Beeinflussung des Prozesses durch H-Ionen den Beeinflussungen anderer neutraler Kationen gleichgestellt werden, im letzten dagegen nehmen die H-Ionen eine Ausnahmestellung ein und wirken stark katalytisch. Dieses verschiedene Verhalten muß auch in der Wirkung von neutralen Elektrolyten in beiden Fällen zum Ausdruck kommen⁴⁾. Dort, wo die Säuren den neutralen Elektrolyten eingereicht werden können, werden eben die „reinen“ neutralen Effekte der einzelnen Elektrolyte mehr zum Vorschein kommen können.

2. Methodisches

Die Arbeitsweise blieb dieselbe wie in früheren Arbeiten, nur wurde das Benzol durch CCl_4 ersetzt, damit man bei $5^\circ (\pm 0,1)$ noch ungestört arbeiten kann. Die Zusammensetzung der einzelnen Versuche war folgende:

¹⁾ M. BOBTELSKY u. A. ROSENBERG, Z. anorg. u. allg. Chem. **177** (1928), 137; **182** (1929), 73.

²⁾ M. BOBTELSKY, l. c. **189** (1930), 196.

³⁾ M. BOBTELSKY, l. c. **182** (1929), 93.

⁴⁾ M. BOBTELSKY u. D. KAPLAN, l. c. **177** (1928), 119.

5 cm³ 0,94 n/10 KJ-Lösung + 5 cm³ 0,94 n/10-KCrO₄-Lösung + 5 cm³ 1,24 n-H₂SO₄ + 15 cm³ Salzlösung (oder Wasser) + 30 cm³ CCl₄. Die Reaktionstemperatur war 5° (± 0,1).

Die Versuche wurden in einem Glaszylinder von etwa 150 cm³ Inhalt, der mit Glasrührer versehen war, ausgeführt. Der Zylinder stand im Thermostaten, und der Inhalt (alles mit Ausnahme von Chromatlösung) wird intensiv gerührt. Nach 15 Min. Rühren wird die Chromatlösung hineinpipettiert und das Rühren intensiv fortgesetzt, so daß eine Emulsion entsteht. In bestimmten Zeiten wird das Rühren unterbrochen, 10 cm³ CCl₄ entnommen und dann weitere 10 cm³ reines CCl₄ hineingelassen und intensiv weiter gerührt. Das extrahierte Jod wird mit n/100-Thiosulfatlösung titriert. Da die kurzen Unterbrechungen den Reaktionsverlauf kaum beeinflussen können, so konnte auf diese Weise durch Messung des ausgeschiedenen Jods die Reaktionsgeschwindigkeit berechnet werden.

3. Reaktionsordnung

Zur Festlegung der Reaktionsordnung wurden Versuche mit wechselnden Mengen beider Reaktionsanteile ausgeführt. Sowohl in salzsaurer als auch in schwefelsaurer Lösung erweist sich die Reaktionsgeschwindigkeit der Konzentration der Chromsäure sowie KJ in Lösung annähernd direkt proportional. Da wir bei allen Versuchen mit Zusätzen äquivalente Mengen beider Stoffe verwendeten, so haben wir bei der Berechnung der Reaktionskonstanten die Formel:

$$K = \frac{1}{at} \cdot \frac{x}{a - x}$$

herangezogen.

4. Wirkung von H-Ionen

Die Chromsäure-HJ-Reaktion reagiert sehr empfindlich auf die Gegenwart von starken Säuren, wie z. B. HCl oder H₂SO₄. Selbst in ganz verdünnten Lösungen beschleunigen geringe Mengen Salzsäure bei 5° den Prozeß derart, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr mit genügender Genauigkeit festgelegt werden kann, es sei denn, daß man mit der HCl-Konzentration in das Gebiet gelangt, wo die H⁺-Abnahme infolge der sich abspielenden chemischen Reaktion die Reaktion mit stark fallender Geschwindigkeit ablaufen läßt. Weniger empfindlich reagiert der Prozeß auf H₂SO₄. Wir sind daher bei der Schwefelsäure stehengeblieben. Tab. 1 gibt einige mit verschiedenen Mengen n/1-Schwefelsäure ausgeführte Versuche wieder.

Tabelle 1

Zusammensetzung: 5 cm³ 0,94 n/10-K₂CrO₄-Lösung + 5 cm³ 0,94 n/10-KJ-Lösung + a cm³ n/1-H₂SO₄ + (20 - a) cm³ H₂O + 30 cm³ CCl₄. T = 5°

cm ³ n/1-H ₂ SO ₄	Nach x Minuten ausgeschieden n/100-Jod in cm ³						Mittelwert k · 10 ⁻⁵
	3'	7'	11'	16'	22'	30'	
2,5	1,8	3,75	6,15	8,25	10,25		28
5,0	8,1	15,0	20,75	26,15	30,15	33,4	159
7,5	17,85	27,7	33,45	38,55	41,3		444
10,0	23,1	35,15	39,35				862

5. Einfluß von Salzen

(Unter Mitarbeit von B. KIRSON)

Die Ergebnisse der Versuche in Gegenwart von Salzen und zwar die mittleren Reaktionskonstanten sowie die im Vergleich mit dem blinden Versuch umgerechneten Beschleunigungs- bzw. Verzögerungsfaktoren sind in Tab. 2 zusammengetragen (erstere wurden erhalten durch Division der erhaltenen Konstanten durch die Konstante des Wassers, letztere auf umgekehrte Weise. Die Beschleunigungsfaktoren haben das Vorzeichen: +, die Verzögerungsfaktoren dagegen: -).

Vergleicht man die Ergebnisse von HJ mit denjenigen des HBr¹⁾ (beide Versuchsreihen wurden in stark schwefelsaurem Milieu durchgeführt), so lassen sich zunächst folgende Unterschiede feststellen. Bei der Oxydation von HJ mittels Chromsäure wirken alle Sulfate ausnahmslos verzögernd, während bei der analogen Reaktion mit HBr nur die Alkalisulfate verzögern. Das Cr₂(SO₄)₃ wirkt im letzten Fall als starker Beschleuniger, im ersten dagegen als Verzögerer ohne Ausnahmestellung. Das Mn⁺⁺ wirkt stark katalytisch bei der HBr-Oxydation, dagegen aber verhält sich dieses Ion wie ein zweiwertiges neutrales Kation bei der HJ-Oxydation und kann dem Co⁺⁺ sowie Ni⁺⁺ eingereiht werden. Während bei der HBr-Oxydation die mehrwertigen Sulfate mit zunehmender Konzentration zunehmend beschleunigend wirken, ist diese Konzentrationswirkung bei der HJ-Oxydation weniger ausgesprochen, vielmehr hat man hier oft bei einer ganz bestimmten Konzentration an Salz ein schwach ausgesprochenes Minimum der Reaktionsgeschwindigkeit. Die verzögernde Wirkung der Alkalisulfate nimmt hier wie dort mit zunehmender Konzentration an Salz in Lösung zu. Die Konzen-

¹⁾ M. BOBTELSKY u. A. ROSENBERG, Z. anorg. u. allg. Chem. 177 (1928), 137; 182 (1929), 73.

trationswirkung kommt beim Li_2SO_4 kaum mehr zum Vorschein. Das Li_2SO_4 ähnelt in dieser Hinsicht mehr den mehrwertigen Sulfaten. Hier wie dort wirken z. B. die Sulfate des Mg^{++} , Zn^{++} sowie Ni^{++} annähernd gleich. Diesen ähnlich ist hier die Wirkung des Mn^{++} . Eine Ausnahmestellung nimmt das $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ein, welches am stärksten unter allen Sulfaten die HJ-Oxydation verzögert, während beim HBr dieses Salz gar keine Sonderstellung einnimmt.

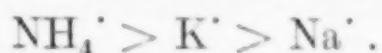
Tabelle 2

Zusammensetzung: 5 cm^3 0,94 n/10- K_2CrO_4 -Lösung + 5 cm^3 0,94 n/10-KJ-Lösung + 5 cm^3 1,24 n- H_2SO_4 + 15 cm^3 Salzlösung + 30 cm^3 CCl_4 . $T = 5^\circ$

Metall	Chlorid			Sulfat			Nitrat			Chlorid: Sulfat	Chlorid: Nitrat
	Norm.	$K \cdot 10^{-5}$	F	Norm.	$K \cdot 10^{-5}$	F	Norm.	$K \cdot 10^{-5}$	F		
(H_2O)		(291)	(1,00)								
Na	4	462	1,59				4	423	1,45		1,09
	2	276	1,05				2	313	1,08		— 1,13
				1	89	— 3,27					
K	3	212	— 1,37								
	1	211	— 1,38	1	75	— 3,91					
NH_4	4	372	1,28	4	40	— 7,28	4	253	— 1,15	9,3	1,47
	2	239	— 1,22	2	51	— 5,71	2	231	— 1,26	4,7	1,03
				1	59	— 4,93					
KBr	(4)	(260)	(— 1,12)								
	(2)	(227)	(— 1,28)								
Li	4	1154	3,97	4	84	— 3,46				13,75	
	2	501	1,72	2	80	— 3,64				6,25	
	1	312	1,07								
Mg	4	1131	3,88	4	144	— 2,02	4	618	2,23	7,85	1,75
	2	384	1,32	2	99	— 2,94	2	377	1,30	3,88	1,03
				1	155	— 1,88					
Zn	4	340	1,17	4	161	— 1,81				2,11	
	2	289	— 1,01	2	166	— 1,75				1,74	
Mn	4	721	2,48	4	158	— 1,84				4,56	
	2	402	1,38	2	134	— 2,17				3,00	
Ni	4	772	2,65	4	187	— 1,55				4,13	
	2	410	1,41	2	137	— 2,12				2,99	
				1	120	— 2,43					
Co	4	771	2,65								
	2	473	1,63	2	162	— 1,80					
Al	4	447	1,54	4	24	— 12,13	4	806	2,77		
	2	351	1,21	2	44	— 6,61	3	510	1,75		
							2	277	— 1,05		
Cr	4	810	2,78	4	123	— 2,37				6,58	
	2	615	2,11	2	185	— 1,57				3,31	

Die verzögernde Wirkung der Alkalisulfate ist bei der HJ-Oxydation bedeutend stärker als bei der HBr-Reaktion. Schon bei Zugabe von 15 cm^3 n/1-Alkalisulfatlösung wird die Reaktions-

geschwindigkeit auf das 3—5fache heruntergedrückt. Man hat dabei folgende Reihe fallender Beeinflussung:



Während die verzögernde Wirkung der Sulfate, besonders die der Alkalisulfate, sehr groß werden kann, ist die beschleunigende Wirkung der Chloride viel kleiner. Im Maximum steigt sie auf das 4fache. Die Wirkung der Alkalichloride ist nur ganz gering. Ähnlich schwach ist auch die Beeinflussung des KBr in entsprechenden Konzentrationen. Die Nitrate wirken nur schwach, ihre beschleunigende Wirkung ist überall kleiner als die der betreffenden Chloride. von den letzteren wirken am stärksten das Li^+ und Mg^{++} . Ihre Effekte sind in stark konzentrierten Lösungen einander gleich, während aber der Konzentrationsabfall in beiden Fällen verschieden auf die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit sich auswirkt. Schwächer und in ihren Effekten ähnlich sind die Beeinflussungen von Mn^{++} , Co^{++} , Ni^{++} (vergleiche die Reaktion von $\text{NO}_2 + \text{KJ}$)¹⁾ sowie auch Cr^{+++} . Das AlCl_3 wirkt im Unterschied von HBr in Gegenwart von HJ nur ganz schwach beschleunigend. Das ZnCl_2 wirkt beim HBr verzögernd, hier wie Wasser. Auch für die Reaktion: $\text{CrO}_3 + \text{HJ}$ gilt die Regel, daß bei Kationen mit ganz einfachem Kernbau (H^+ , Li^+ und Mg^{++}) die Valenz des Kations eine nur untergeordnete Rolle spielt, während dem spezifischen Charakter des Kations die Hauptrolle zugewiesen werden muß. Ist aber der Kern komplizierter gebaut, dann wirken die Kationen gleicher Valenz (z. B. Ni^{++} , Co^{++} und Mn^{++}) einander ähnlich.

Es erübrigt sich noch, auf die Frage Antwort zu geben, ob nicht der verzögernde Effekt aller Sulfate auf eine Zurückdrängung der Dissoziation der katalysierenden Schwefelsäure wenigstens zum Teil zurückgeführt werden kann. Vergleicht man aber die Beschleunigungs- bzw. Verzögerungsfaktoren: $\frac{\text{Chlorid}}{\text{Sulfat}}$ in schwefelsaurer sowie essigsaurer Lösung, so läßt sich eine vollständige Parallelität der Effekte in beiden Fällen feststellen, obgleich die numerischen Werte der Faktoren in beiden Fällen nicht zusammenfallen. Die Sulfate wirken also in Anwesenheit sowie in Abwesenheit von katalysierender Schwefelsäure verzögernd auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

¹⁾ M. BOBTELSKY u. D. KAPLAN, Z. anorg. u. allg. Chem. 189 (1930), 234.

6. Über die katalysierende Wirkung von CNS-Ionen

Tab. 3 enthält die Zusammensetzung der Versuche mit KRh sowie das in verschiedenen Zeiten bei jedem Versuch in Freiheit

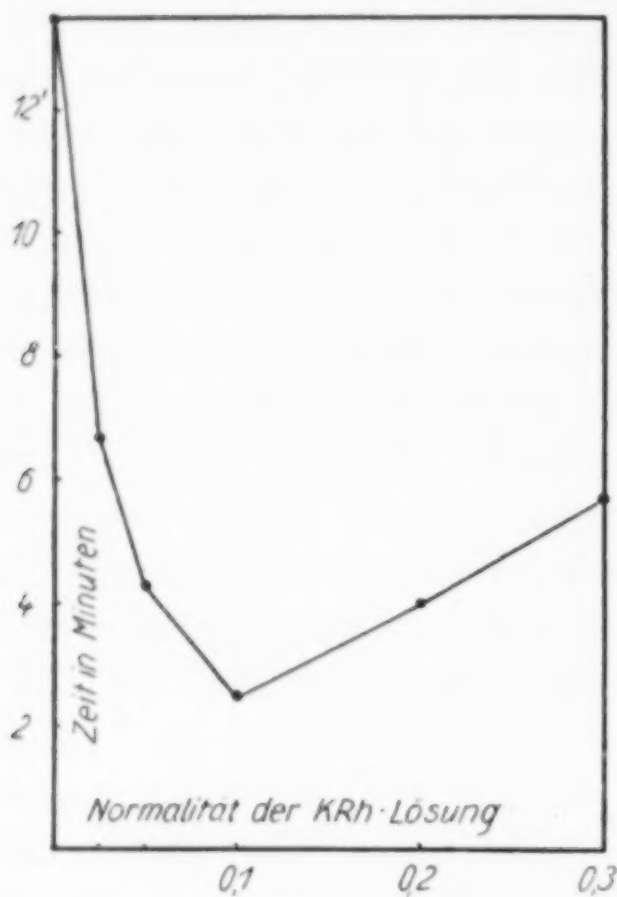


Fig. 1

gesetzte Jod. Wie man sieht, wirkt das KRh schon bei einer Endkonzentration von etwa 0,01 normal in Lösung stark katalysierend auf die Jodbefreiung mittels Chromsäure. Mit steigender Konzentration an KRh in Lösung nimmt zunächst die Oxydationsgeschwindigkeit immer mehr und mehr zu (vgl. Versuche 4—6), dann aber beginnt merkwürdigerweise der weitere Überschuß an KRh verlangsamernd auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu wirken und zwar mit zunehmender Konzentration an KRh immer stärker verlangsamernd. Daß hier kein Nebenverbrauch von Jod eine verlang-

samte Reaktion vortäuscht, sieht man daraus, daß auch in diesen konzentrierten KRh-Lösungen die Reaktion meßbar zu Ende geführt werden kann.

Tabelle 3

Zusammensetzung: 5 cm³ 0,94 n/10-KJ-Lösung + 5 cm³ 0,94 n/10-K₂CrO₄-Lösung + 5 cm³ 1,24 n/1-H₂SO₄ + 15 cm³ x-normale KRh-Lösung + 30 cm³ CCl₄.
T = 5°

Nr.	Normalität der KRh-Lösung	Nach x-Minuten befreit Jod in cm ³ n/100:				
		3'	7'	11'	16'	22'
1	0,4	22,1	35,3	41		
2	0,3	23,6	33,2	39	42,9	
3	0,2	28,8	33,3	37,2	39,1	41,5
4	0,1	32,6	40,4	43,1		
5	0,05	26,0	37,6	42,8		
6	0,025	20,3	31,5	37,8	41,1	
7	0,0	14,0	23,0	28,2	32,0	36,6

Wodurch die katalysierende Wirkung des Rh' bedingt ist, läßt sich aus der vorhandenen Literatur kaum feststellen. Wir haben der Chromsäure analoge Versuche mit Arsensäure sowie H₂O₂ ausgeführt. In beiden Fällen wirkt das KRh nicht mehr katalysierend.

Ersetzt man im Falle der Chromsäure die Schwefelsäure durch Essigsäure, so wirkt das KRh nur noch schwach beschleunigend.

Extrapoliert man die Zeiten, die notwendig sind, um $\frac{3}{5}$ der gesamten Reaktion in Gegenwart verschiedener Konzentrationen von KRh ablaufen zu lassen, so erhält man Diagramm 1.

7. Versuche mit Essigsäure

(Unter Mitarbeit von E. KAPLAN)

Tab. 4 enthält eine Zusammenstellung der mittleren Konstanten, die in Gegenwart von Essigsäure an Stelle von Schwefelsäure erhalten wurden. Die Konzentration der zugesetzten Salzlösungen war überall gleich 4 n (Endkonzentration = 2 n!). Abgesehen vom parallelen Verlauf der Beeinflussungen in beiden Fällen, können auch einige wesentliche Unterschiede festgestellt werden. Ganz merkwürdig ist der Unterschied in der Wirkung des KBr als Neutralsalz in essigsaurer Lösung im Vergleich zu seiner Wirkung in schwefelsaurer

Tabelle 4

Zusammensetzung: 5 cm³ 0,1 n-K₂CrO₄-Lösung + 5 cm³ 0,5 n-KJ-Lösung + 5 cm³ 4/n-Essigsäure + 15 cm³ Wasser oder 4/n-Salzlösung + 30 cm³ Benzol. $T = 20^\circ$

Metall	Chlorid		Sulfat		Nitrat		Chlorid : Sulfat	Chlorid : Nitrat
	$K \cdot 10^{-5}$	F	$K \cdot 10^{-5}$	F	$K \cdot 10^{-5}$	F		
H ₂ O	229							
Na	528	2,32			239	1,04		2,21
K	454	1,95						
NH ₄	755	3,31	128	-1,78	280	1,23	5,9	2,7
KBr	(1964)	(8,61)						
Ca	1351	5,92			1273	5,58		1,06
Sr	664	2,91			317	1,39		2,09
Ba	248	1,09						
Li	4617	20,25						
Mg	1640	7,19	293	1,28	573	2,51	5,6	2,86
Zn	698	3,06	484	2,12			1,44	
Ni	2896	12,7	500	2,19			5,79	
Al	3198	14,02	672	2,94		23,6	4,76	-1,68
Cr	11796	51,73	5513	24,18	5382		2,14	

Lösung. Im Falle der Essigsäure wirkt das KBr als starker Beschleuniger, dagegen ist sein Effekt in schwefelsaurer Lösung gleich Null. Die 3-wertigen Chloride des Al und ganz besonders das des Cr wirken in essigsaurer Lösung stark katalytisch. Die Sulfate dieser Kationen verhalten sich in essigsaurer Lösung ganz verschieden: das Al₂(SO₄)₃ nimmt kaum eine Sonderstellung unter den anderen zweiwertigen Kationen ein, während das Cr₂(SO₄)₃ stark katalytisch

wirkt. (In schwefelsaurer Lösung nehmen diese Salze keine Sonderstellung ein.) An und für sich sind die Beschleunigungsfaktoren (im Vergleich mit Wasser) in essigsaurer Lösung bei 20° bedeutend größer als in schwefelsaurer Lösung bei 5°. So z. B. haben wir bei Zugabe 4 n-MgCl₂- und LiCl-Lösungen in schwefelsaurer Lösung $F = 3,88$ und $3,97$, während die entsprechenden Faktoren in essigsaurer Lösung $= 7,19$ und $20,25$ sind.

Allgemein läßt sich feststellen, daß die Wirkung aller neutralen Salze sowohl der Chloride als auch der Sulfate in essigsaurer Lösung bei 20° stärker beschleunigend ist als in schwefelsaurer Lösung bei 5°. Da die CrO₃/HJ-Reaktion sehr empfindlich auf die Änderung der H-Ionenkonzentration in Lösung reagiert, so könnten die Unterschiede in der Stärke der Salzwirkung in beiden Fällen in der Änderung der H-Ionenkonzentration eine Erklärung finden.

Führt man verschiedene blinde Versuche mit wechselnder Konzentration von Essigsäure aus, so erhält man eine Reihe von Reaktionskonstanten. Gibt man überall 15 cm³ Salzlösung (z. B. 4 n-MgCl₂-Lösung) an Stelle von Wasser hinzu und berechnet die Beschleunigungsfaktoren der betreffenden Salzlösung in Gegenwart von verschieden konzentrierter Essigsäurelösung, so läßt sich folgendes feststellen: Der Beschleunigungsfaktor einer Salzlösung ist im Verhältnis zum entsprechenden blinden Versuch ohne Salz von der Säurekonzentration in Lösung unabhängig.

Zusammenfassung

1. Die Reaktion zwischen CrO₃ + HJ reagiert sehr empfindlich auf die Gegenwart von H-Ionen. In Gegenwart geringer Mengen Salzsäure verläuft die Reaktion unkontrollierbar schnell. Langsamer verläuft die Reaktion in Gegenwart von Schwefelsäure.

2. Alle neutralen Sulfate wirken verzögernd auf die HJ-Oxydation, während auf die entsprechende HBr-Oxydation nur die Alkalisulfate verzögernd wirken.

3. Das Cr₂(SO₄)₃ beschleunigt stark die HBr-Oxydation, verzögert aber die HJ-Oxydation.

4. Das MnSO₄ verhält sich der HJ-Oxydation gegenüber wie ein neutrales Salz, wirkt aber als starker Katalysator bei der entsprechenden HBr-Oxydation.

5. Das MnSO₄, MgSO₄, ZnSO₄ sowie NiSO₄ wirken annähernd gleich. Das Al₂(SO₄)₃ verzögert von allen Salzen am stärksten die

HJ-Oxydation. Bei der entsprechenden HBr-Oxydation nimmt das $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ keine Sonderstellung ein.

6. Die beschleunigende Wirkung der Chloride steigt im Maximum auf das Vierfache. Die Wirkung der Alkalichloride ist nur gering. Am stärksten beschleunigen das LiCl und MgCl_2 , schwächer beschleunigend wirken das NiCl_2 , CoCl_2 sowie MnCl_2 . Das ZnCl_2 wirkt bei der HBr-Oxydation verzögernd, bei der entsprechenden HJ-Oxydation wie Wasser.

7. Auch bei der CrO_3 -HJ-Reaktion gilt die Regel, daß bei Kationen von einfachem Kernbau die Valenz des Kations nur eine untergeordnete Rolle spielt, dagegen der spezifische Charakter des Kations die Hauptrolle. Ist aber der Kern komplizierter gebaut, dann wirken die Kationen von gleicher Valenz einander ähnlich.

8. Ersetzt man bei der Reaktion die zugesetzte Schwefelsäure durch Essigsäure, so ändert sich im allgemeinen der Charakter der Effekte mit neutralen Salzen nicht. Merkwürdig wirkt das KBr in essigsaurer Lösung als starker Beschleuniger auf die HJ-Oxydation. Die Beschleunigungsfaktoren in essigsaurer Lösung bei 20° liegen aber überall höher als in schwefelsaurer Lösung bei 5° .

9. Das KRh wirkt auf die CrO_3 /HJ-Oxydation stark beschleunigend. Mit steigender Konzentration an Rh-Ionen nimmt zunächst die beschleunigende Wirkung zu, um dann über ein Maximum wieder zu fallen. Ersetzt man die Chromsäure durch Arsensäure oder H_2O_2 , so wird die katalytische Wirkung des Rh ganz sistiert.

10. Aus Versuchen mit Essigsäure verschiedener Konzentrationen konnte entnommen werden, daß der Beschleunigungsfaktor einer Salzlösung im Verhältnis zum entsprechenden blinden Versuch ohne Salz von der Säurekonzentration in Lösung unabhängig ist.

Jerusalem, Institut für anorganische Chemie der hebräischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. März 1930.

Über die Oxydationsgeschwindigkeit von Jodwasserstoff mittels Arsensäure in Gegenwart von Säuren und Salzen

Von M. BOBTELSKY und R. ROSOWSKAJA-ROSSIENSKAJA

I. Allgemeines

Bekanntlich reagiert Arsensäure mittels Jodwasserstoff unter Jodabscheidung. Über diese Reaktion, die eine analytische Bedeutung hat, ist in der Literatur nur wenig zu finden. Für uns war es von besonderem Interesse festzustellen, unter welchen Verhältnissen diese Reaktion bis zum vollständigen Verbrauch des vorhandenen Jodwasserstoffs verläuft. Da diese Reaktion eine Zeitreaktion ist, sollte der Versuch gemacht werden, die Geschwindigkeit mit der sie in Gegenwart von verschiedenen neutralen Elektrolyten abläuft, zu messen. Wie das weitere Versuchsmaterial beweist, verläuft die Reaktion mit einer praktisch meßbaren Geschwindigkeit nur in Gegenwart größerer Mengen freier Säuren und zwar muß in beiden Fällen, sowohl im Falle der Schwefelsäure als auch im Fall der Salzsäure, die Säurekonzentration verhältnismäßig hoch sein. Es ist daraus zu schließen, daß die Säurewirkung keine echte katalytische ist (vergleiche die Reaktion der Chromsäure + HJ¹), sondern mehr eine Neutralsäurewirkung²). Hat aber die Säurekonzentration eine gewisse Höhe erreicht, so reagiert der Prozeß auf die weitere Zugabe dieser oder einer anderen Säure bei weitem stärker als auf die Zugabe entsprechender Mengen irgend eines Salzes der betreffenden Säure. Womit diese Erscheinung im Zusammenhang steht, soll später ausführlicher behandelt werden.

Für die meisten Versuche haben wir als Neutralsäure Schwefelsäure verwendet. Wir haben diese Säure einer Halogensäure, wie z. B. der Salzsäure, vorgezogen. (Die Ergebnisse mit Salzen in Gegenwart von konzentrierter Salzsäure verlaufen ganz analog.) Die Menge der verwendeten Schwefelsäure war: 2 cm³ konzentrierte

¹) M. BOBTELSKY u. A. ROSENBERG, Z. anorg. u. allg. Chem. **177** (1928), 137.

²) M. BOBTELSKY, Z. anorg. u. allg. Chem. **182** (1929), 93.

Schwefelsäure in 30 cm³ Gesamtvolumen. Wir haben uns dabei vergewissert, daß in Gegenwart dieser Menge Säure auch bei langem Stehen ohne Arsensäure keine Spur Jod ausgeschieden wird. Die Zusammensetzung der einzelnen Versuche war folgende:

5 cm³ n/3-KH₂AsO₄-Lösung + 5 cm³ n/3-KJ-Lösung + 15 cm³ x-norm. Salzlösung (oder Wasser) + 2 cm³ konzentrierte Schwefelsäure + 3 cm³ Wasser + 30 cm³ Benzol.

Die Arbeitsweise war folgende:

In einem Glaseylinder von 150 cm³ Inhalt, der mit Rührer versehen ist, wird die gemessene Menge der wäßrigen Lösung von Salz, Säure sowie Arsenatlösung gebracht auf ein Volumen von 25 cm³ ergänzt und dann 30 cm³ Benzol hineinpipettiert. Das Benzol dient dazu, das während der Reaktion ausgeschiedene Jod zu extrahieren. Der gefüllte Zylinder kommt in den Thermostaten, der dauernd auf 30° ($\pm 0,1^\circ$) gehalten wird. Ein Glasrührer mit Motor bewegt, bringt die Flüssigkeiten im Zylinder in rasche Bewegung, so daß eine Emulsion entsteht. Nach einem Rühren von 15⁰ werden einem zweiten Gefäß, das im Thermostaten steht, 5 cm³ KJ-Lösung entnommen, in den Glaszylinder hineinpipettiert und die Zeit mit Stoppuhr fixiert. In bestimmten Zeitabschnitten wird das Rühren unterbrochen und 1½ Minuten gewartet, bis die Jod-Benzollösung von der wäßrigen Schicht sich getrennt hat. 10 cm³ der Jod-Benzollösung werden entnommen, weitere 10 cm³ reines Benzol hineinpipettiert und weiter intensiv gerührt. Die Unterbrechung stört den Verlauf der Reaktion nicht und, da während der Unterbrechung kein weiteres Jod extrahiert wird, so kann die Reaktionsgeschwindigkeit mit genügender Genauigkeit festgelegt werden. Die Benzolmenge wird also während des Rührens konstant gehalten. Die extrahierte Jodmenge wurde mit n/100-Thiosulfatlösung titriert.

2. Über die Reaktionsordnung

Um die Reaktionsordnung festzulegen, wurden Versuche mit KJ-Lösungen als auch KH₂AsO₄-Lösungen von wechselnder Konzentration ausgeführt. Wie die in verschiedenen Zeiten extrahierten Jodmengen zeigen, erweist sich die Reaktionsgeschwindigkeit der Konzentration des KJ als auch der der Arsensäure direkt proportional. Die Reaktion ist also eine bimolekulare. Alle weiteren Versuche wurden mit äquimolekularen Mengen beider

reagierenden Stoffe ausgeführt. Bei der Berechnung der Reaktionskonstanten haben wir daher die Formel:

$$K = 1/at \cdot x/a - x$$

verwendet.

3. Über die Säurewirkung

Die Reaktion zwischen Arsensäure und KJ verläuft in sauren Lösungen verschiedener Konzentration mit verschiedener Geschwindigkeit. Um diese Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit festzulegen, wurden Versuche, die in der Tabelle 1 zusammengestellt sind, mit Salzsäure und Schwefelsäure wechselnder Konzentrationen bei 15° ($\pm 0,1^\circ$) ausgeführt. Die Zusammensetzung eines jeden Versuches war folgende:

5 cm³ n/3-KJ-Lösung + 5 cm³ n/3-KH₂AsO₄-Lösung + x cm³ konz. Säure + (20—x) cm³ Wasser + 30 cm³ Benzollösung.

Tabelle 1

Zusammensetzung: 5 cm³ n/3-KJ-Lösung + 5 cm³ n/3-KH₂AsO₄-Lösung + x cm³ konz. Säure + (20—x) cm³ Wasser + 30 cm³ Benzol. $T = 15^\circ (\pm 0,1^\circ)$

Säure	cm ³	Mittelwert $K \cdot 10^{-5}$	$K \cdot 10^{-5} \times \text{cm}^3$
H ₂ SO ₄ (Spez. Gew. 1,84)	1	105	$105 \times 1^2 = 105$
„	2	353	$105 \times 2^2 = 420$
„	3	1134	$105 \times 3^2 = 945$
HCl (Spez. Gew. 1,19)	1	40	$40 \times 1^2 = 40$
„	3	309	$40 \times 3^2 = 360$
„	5	1128	$40 \times 5^2 = 1000$

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, ist die Reaktionsgeschwindigkeit in allen Fällen dem Quadrate der Säurekonzentration in Lösung mehr oder weniger direkt proportional.

4. Über die Salzwirkung

Tabelle 2 enthält eine Zusammenstellung der ausgeführten Versuche und gibt die berechneten mittleren Reaktionskonstanten wieder. Wie ersichtlich, steht das LiCl unter allen untersuchten Salzen mit seinem Effekte an erster Stelle. Unter den sonst untersuchten Alkalisalzen wirkt das KCl am stärksten, etwas schwächer das NaCl und das NH₄Cl am schwächsten. Die beschleunigende Wirkung der Alkalichloride erweist sich allgemein als sehr groß im Vergleich zu der Wirkung dieser Salze bei anderen analogen Prozessen¹⁾. So z. B.

¹⁾ M. BOBTELSKY u. A. ROSENBERG, Z. anorg. u. allg. Chem. 182 (1929), 73.

Tabelle 2

Zusammensetzung: 5 cm³ n/3-KH₂AsO₄-Lösung + 5 cm³ n/3-KJ-Lösung + 15 cm³ x normale Säure- oder Salzlösung (oder H₂O) + 2 cm³ konz. H₂SO₄ (1,84) + 3 cm³ Wasser + 30 cm³ Benzol. $T = 30^{\circ} (\pm 0,1^{\circ})$

Zusatzkörper	Normalität	Mittelwert $K \cdot 10^{-5}$	Zusatzkörper	Normalität	Mittelwert $K \cdot 10^{-5}$	Zusatzkörper	Normalität	Mittelwert $K \cdot 10^{-5}$
H ₂ O	—	1127	LiCl	4	10235	(NH ₄) ₂ SO ₄	6	532
HCl	2	14385		2	3682		4	623
	1	3338		1	1995		2	984
	0,5	2032	ZnCl ₂	4	4054	Li ₂ SO ₄	2	1607
H ₂ SO ₄	4	10295		2	2876	ZnSO ₄	4	1638
	2	6348		1	2129		2	1754
	1	3077	MnCl ₂	4	5988	MnSO ₄	4	1438
H ₃ PO ₄	8	3814		2	4143		2	1106
	4	1948		1	2656	MgSO ₄	4	1728
	2	2017	MgCl ₂	4	7773		2	1348
	1	1777		2	3364	Al ₂ (SO ₄) ₃	4	1560
CH ₃ ·COOH	4	1670		1	1968		2	1422
	2	1648	NiCl ₂	4	7289			
NaCl	4	5209		2	3763			
	2	2471		1	3005			
	1	1979	CoCl ₂	4	7471			
KCl	3,6	3785		2	3059			
	2	2602		1	1922			
KBr	4	4782	AlCl ₃	6	12221			
	2	2828		4	5354			
	1	2364		2	3066			
NH ₄ Cl	6	5481	CrCl ₃	4	2460			
	4	3154		2	1702			
	2	2192	Na ₂ SO ₄	1	933			

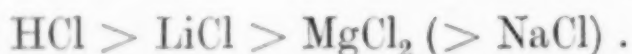
steigert die Gegenwart von 15 cm³ 4/n-NaCl-Lösung die Reaktionsgeschwindigkeit auf etwa das Fünffache, während bei anderen analogen Prozessen die Reaktionsgeschwindigkeit durch das NaCl nur kaum beeinflusst wird. Dagegen ist aber der Unterschied zwischen dem MgCl₂ und NaCl verhältnismäßig nicht sehr groß: das MgCl₂ beschleunigt um das 1½fache im Vergleich mit NaCl. Während aber der Unterschied in der Wirkung der einzelnen einwertigen Salze verhältnismäßig groß ist, ist dieser Unterschied z. B. beim MgCl₂, CoCl₂ und NiCl₂ merkwürdigerweise sehr klein¹⁾. Eine Ausnahme stellt das ZnCl₂ (4 n.) ein. Auch die Konzentrationswirkung ist im letzten Fall bedeutend kleiner als bei den übrigen zwei- und einwertigen Salzen. Das CdCl₂ wirkt auch in kleineren Konzentrationen stark verzögernd. Eigenartig ist das Verhalten der

¹⁾ M. BOBTELSKY u. D. KAPLAN, Z. anorg. u. allg. Chem. 189 (1930), 234.

dreiwertigen Chloride. Das CrCl_3 wirkt von allen Chloriden am schwächsten. Das AlCl_3 verhält sich in niederen Konzentrationen dem ZnCl_2 ähnlich. In höheren Konzentrationen dagegen wird der Effekt mit AlCl_3 ziemlich hoch und sein spezifischer Charakter kommt mehr zum Vorschein.

Was die Konzentrationswirkung der einzelnen Elektrolyte betrifft, so läßt sich folgendes sagen. Betrachtet man den Effekt, der mit LiCl verschiedener Konzentrationen erhalten wird, und vergleicht die Konstanten mit denjenigen, z. B. des NaCl , so läßt sich folgendes feststellen. Das Verhalten der $n/1$ -Lösungen (Endkonzentration $= n/2!$) ist in beiden Fällen fast identisch. Das abweichende Verhalten beider Salze wird um so größer, je höher die Konzentration der Salze in Lösung ist. Der spezifische Charakter des Li^+ tritt um so mehr zum Vorschein, je konzentrierter die Lösung an diesem Salz ist. Auch das Mg^{++} zeigt ein ähnliches Verhalten. Der Unterschied zwischen dem Li^+ und Mg^{++} tritt bei noch höherer Konzentration dieser Salze ($4n$.) auf.

Vergleicht man das Verhalten der folgenden drei Elektrolyte HCl , LiCl und MgCl_2 untereinander, so sieht man deutlich, daß der Neutralelektrolyteffekt mit dem Bau des Kationkernes und seiner Größe im engsten Zusammenhang steht. Bei kleinen Kationkernen tritt der spezifische Charakter der einzelnen Kationen ganz besonders zum Vorschein. Aus den Ergebnissen der Tabelle 2 ist folgende fallende Reihe der Beeinflussung zu entnehmen:



Vergleicht man anderseits die mit MgCl_2 , NiCl_2 und CoCl_2 erzielten Effekte untereinander, so erweisen sich die Unterschiede nur als ganz geringfügig. Es muß also in diesem Fall der Valenz der Ionen die Hauptrolle zugewiesen werden. Ganz analoge Erscheinungen haben wir auch schon früher feststellen können¹⁾.

Was die Anionenwirkung betrifft, so läßt sich folgendes feststellen. Ersetzt man das Cl^- durch Br^- , so ist der Unterschied im Effekt nur ganz untergeordnet. Ganz anders gestaltet sich das Bild, wenn wir das Cl^- durch SO_4^{--} ersetzen (Versuche mit Nitraten konnten leider nicht ausgeführt werden, da sie in Gegenwart von starker Schwefelsäure freies Jod schon ohne Arsensäure ausscheiden). Hier erzielt man Effekte, die analog denjenigen z. B. von Chromsäure

¹⁾ M. BOBTELSKY u. D. KAPLAN, l. c.

+ HBr sind¹⁾. Die Beeinflussung ist überall nur ganz schwach. Der Unterschied zwischen den zwei- und dreiwertigen Salzen tritt kaum mehr zum Vorschein. Die Alkalisulfate wirken verzögernd und zwar mit steigender Konzentration zunehmend verzögernd, während die mehrwertigen Sulfate umgekehrt mit zunehmender Konzentration zunehmend beschleunigend wirken. Unter den einwertigen Kationen machen das H⁺ sowie Li⁺ eine Ausnahme: Ihre Sulfate wirken beschleunigend. In diesem Fall verhält sich das Li⁺ wie ein mehrwertiges Kation. Auch die freie Phosphorsäure sowie Essigsäure wirken schwach beschleunigend.

Wie die Tabelle 2 lehrt, wirkt die freie Säure (zumindestens bei den starken Säuren) immer stärker als irgendein Salz der betreffenden Säure. Jedes Kation, das das H-Ion ersetzt, ergibt einen ganz bestimmten Verzögerungskoeffizienten, der oft davon unabhängig ist, ob wir das Chlorid oder das Sulfat verwenden. Für zwei normale Lösungen haben wir z. B. folgende Verzögerungskoeffizienten:

	Sulfat	Chlorid
Mg ⁺⁺	4,67	4,19
Mn ⁺⁺	3,7	3,5
Al ⁺⁺⁺	4,6	4,8
Li ⁺	6,4	6,5
Zn ⁺⁺	3,8	5,1

Für 4 n-Lösungen haben wir folgende Zahlen:

	Sulfat	Chlorid
Mg ⁺⁺	5,96	6,0
Mn ⁺⁺	7,4	7,8
NH ₄ ⁺	17,1	14,8
Zn ⁺⁺	6,3	12,0
Al ⁺⁺⁺	6,9	8,6

Zusammenfassung

1. Die Oxydation von HJ mittels Arsensäure verläuft bei 30° mit meßbarer Geschwindigkeit nur in Gegenwart von größeren Mengen freier Säure. Die Wirkung der Säure ist keine katalytische, sondern eine Neutralsäurewirkung.

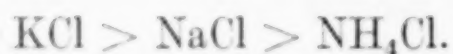
2. In Gegenwart größerer Mengen Säure beschleunigt die weitere Zugabe einer Säure den Prozeß stärker als irgendein anderes Salz mit demselben Anion.

3. Bei einer und derselben Säurezugabe ist die Reaktions-

¹⁾ M. BOBTELSKY u. A. ROSENBERG, l. c.

geschwindigkeit dem Quadrate der Säurekonzentration in Lösung ungefähr proportional.

4. Die beschleunigende Wirkung der neutralen Chloride ist bedeutend stärker als die der betreffenden Sulfate. Von allen Chloriden wirkt das LiCl am stärksten. Die Alkalichloride ergeben folgende Reihe:



Der Unterschied in der Wirkung der ein- und mehrwertigen Salze ist bei diesem Prozeß weniger groß als bei anderen analogen Prozessen. MgCl_2 , CoCl_2 und NiCl_2 üben fast denselben Effekt aus. ZnCl_2 nimmt eine Ausnahmestellung ein. CrCl_3 wirkt von allen übrigen Chloriden am schwächsten.

5. Bei kleinem Kationkern steht der Neutralelektrolyteffekt mit dem Bau des Kerns und seiner Größe im engsten Zusammenhang. Der spezifische Charakter des Kations kommt hier am stärksten zum Vorschein.

6. Bei größerem Atomkern muß der Valenz des Kations die Hauptrolle zugewiesen werden.

7. Was die Anionenwirkung betrifft, wirkt das Br' dem Cl' ähnlich. Die Beeinflussung der Sulfate ist überall nur ganz schwach. Der Unterschied zwischen den zwei- und dreiwertigen Sulfaten tritt kaum zum Vorschein. Die Alkalisulfate wirken mit zunehmender Konzentration zunehmend verzögernd, die mehrwertigen Sulfate dagegen zunehmend beschleunigend. Das Li' verhält sich wie ein mehrwertiges Kation.

8. Ersetzt man das H-Ion in der Schwefelsäure sowie Salzsäure durch ein anderes Kation, so bekommt man für jedes Kation einen ganz bestimmten Verzögerungskoeffizienten, der in vielen Fällen (gleiche Konzentration der Zusätze vorausgesetzt) davon unabhängig ist, ob wir das Chlorid oder Sulfat verwenden.

Jerusalem, Institut für anorganische Chemie der hebräischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. März 1930.

Beiträge zur Kenntnis der Oxydhydrate. XXVI¹⁾

Das System Cadmiumoxyd/Wasser

Von GUSTAV F. HÜTTIG und RUDOLF MYTYZEK

Mit 5 Figuren im Text

I. Die untersuchten Präparate:

A. Präparate verschiedenen Alterungsgrades:

Präparat A_1 [XXVI]: 40 g $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurden in 1000 g H_2O gelöst. Hierzu wurden 300 cm³ einer 0,85 normalen wäßrigen NH_3 -Lösung bei 0° tropfenweise zugesetzt; das zu der Darstellung der letzteren Lösungen verwendete NH_3 ist durch Destillation über CaO gereinigt worden. Die apparative Anordnung, sowie die Nachbehandlung des Niederschlages waren die gleichen, wie sie von uns stets bei der Darstellung von CO_2 -empfindlicher Präparate in Anwendung kamen. Geringe Neigung zur Peptisation. Bei dem Trocknen im Vakuumexsikkator über konz. H_2SO_4 wird das Präparat sehr hart; es wurde während des Trocknens verrieben. Zusammensetzung nach 12stündigem Trocknen: $\text{CdO} \cdot 1,405 \text{H}_2\text{O}$, bei welcher Angabe ein Gehalt von 0,92% CO_2 unberücksichtigt geblieben ist. Vom Zeitpunkt der Fällung bis zum Beginn der isobaren Entwässerung waren 3 Tage verstrichen.

In gleicher Weise hergestellt wie A_1 und nur durch den Trocknungsgrad und die Dauer und die Umstände der Alterung voneinander verschieden sind die

Präparate A_2 [XXVI]: 7 Tage im eingeschmolzenen Glasrohr gealtert, $\text{CdO} \cdot 1,041 \text{H}_2\text{O}$, ferner

Präparat A_3 [XXVI]: 21 Tage im eingeschmolzenen Glasrohr gealtert, $\text{CdO} \cdot 1,075 \text{H}_2\text{O}$.

Präparat A_4 [XXVI]: 35 Tage im Vakuumexsikkator über 11% iger H_2SO_4 ; $\text{CdO} \cdot 1,542 \text{H}_2\text{O}$.

Präparat A_5 [XXVI]: 90 Tage im Glasrohr eingeschmolzen gealtert; $\text{CdO} \cdot 2,207 \text{H}_2\text{O}$.

Präparat A_6 [XXVI]: Alterte 90 Tage unter Wasser liegend, luftdicht abgeschlossen.

B. Präparate, welche durch Druckerhitzung entstehen:

Präparat B_1 [XXVI]: Präparat A_1 mit einem größeren Überschuß an Wasser im allseits zugeschmolzenem Bombenrohr, während 3 Stunden auf 200° erhitzt.

Präparat B_2 [XXVI]: Wie B_1 , jedoch 5 Stunden bei 200°

¹⁾ Vgl. Oxydhydrate XXV: G. F. HÜTTIG u. A. PETER, Z. anorg. u. allg. Chem. 189 (1930), 190.

Präparat B_3 [XXVI] ist das Präparat B_2 , nachdem es 28 Tage im Glasrohr eingeschmolzen alterte.

Präparat B_4 [XXVI]: wurde hergestellt, wie B_1 , jedoch so, daß die mit einem Überschuß an Wasser in das Glasrohr eingeschmolzene Substanz während 13 Tagen ununterbrochen auf 110° gehalten wurde; es bilden sich unter der Flüssigkeit harte Klumpen.

C. Präparate, welche aus gut ausgebildeten Kristallen bestehen:

Präparat C_1 [XXVI] ist nach der Arbeitsvorschrift von DE SCHULTEN¹⁾ durch Auflösen von CdJ_2 in überschüssiger, sehr konzentrierter Kalilauge und durch nachheriges Verdünnen mit Wasser hergestellt worden,

Präparate C_2 [XXVI] ist nach der gleichen Arbeitsvorschrift hergestellt worden wie C_1 , jedoch unter Bedingungen, welche zu einem feiner kristallinen Niederschlag führten.

D. Wasserfreie Cadmiumoxyde:

Präparat D_1 [XXVI]: „Braunes Cadmiumoxyd“. Einige Gramm des auch bei den A-Präparaten als Ausgangsmaterial verwendeten $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurden in einem Tiegel über dem Bunsenbrenner bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Das hierbei entstandene CdO zeigt nach dem Auskühlen eine dunkelbraune Farbe, die zwischen 4 *ni* und 5 *pl*²⁾ liegt; es ist durch ein Debyeogramm gekennzeichnet, wie es im Abschnitt 5 (Fig. 2) als Charakteristikon des CdO angegeben ist. Bezügl. der Fähigkeit, H_2O aufzunehmen, vgl. Abschn. 3, Abs. g).

Präparat D_2 [XXVI]: „Graues Cadmiumoxyd“. Ein Teil des Präparates C_1 [XXVI] wurde mehrere Stunden über dem Teclubrenner geglüht. Nach dem Erkalten zeigte es ein farbloses dunkles Grau, welches zwischen den Tönen *n* bis *p* lag. Die beiden elektrolytischen Cd -Bestimmungen ergaben 88,98% und 89,09% Cd , was den Rückschluß auf ein stöchiometrisches Verhältnis $\text{Cd}:\text{O} = 1:0,866$ für die gesamte Substanz zuläßt. Das Debyeogramm war das gleiche wie dasjenige des Präparates D_1 [XXVI]. Bei dem Auflösen in Säuren wurde eine sehr mäßige Gasentwicklung beobachtet.

2. Die Ergebnisse der isobaren Entwässerungen

dieser Präparate ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \text{ mm}$) sind unter Verzicht auf die tabellarische Wiedergabe³⁾ in den Figuren 1a, 1b und 1c in der üblichen Weise dargestellt.

¹⁾ DE SCHULTEN, Compt. rend. 101 (1885), 72. Auch wir mußten uns überzeugen, daß bei diesen Präparaten CdJ_2 als Ausgangsstoff wesentlich günstiger als CdCl_2 ist.

²⁾ Da bei vielen Oxydhydraten und Oxyden der Farbton ein wichtiges Merkmal darstellt, dessen Bezeichnung durch Worte nicht ausreichend erfolgen kann, wird in unserer Abhandlungsreihe „Beiträge zur Kenntnis der Oxydhydrate“ künftighin der Farbton nach dem 24teiligen Farbkreis des großen Farbatlasses von WILHELM OSTWALD identifiziert werden. Vgl. hierzu: WILHELM OSTWALD, „Farbnormen und Farbharmonien“, 3. Aufl. Verlag Unesma G. m. b. H., Leipzig 1925.

³⁾ Eine zahlenmäßige Wiedergabe der Ergebnisse ist enthalten bei R. MYTYZEK, Dissertation, Deutsche Technische Hochschule, Prag 1930.

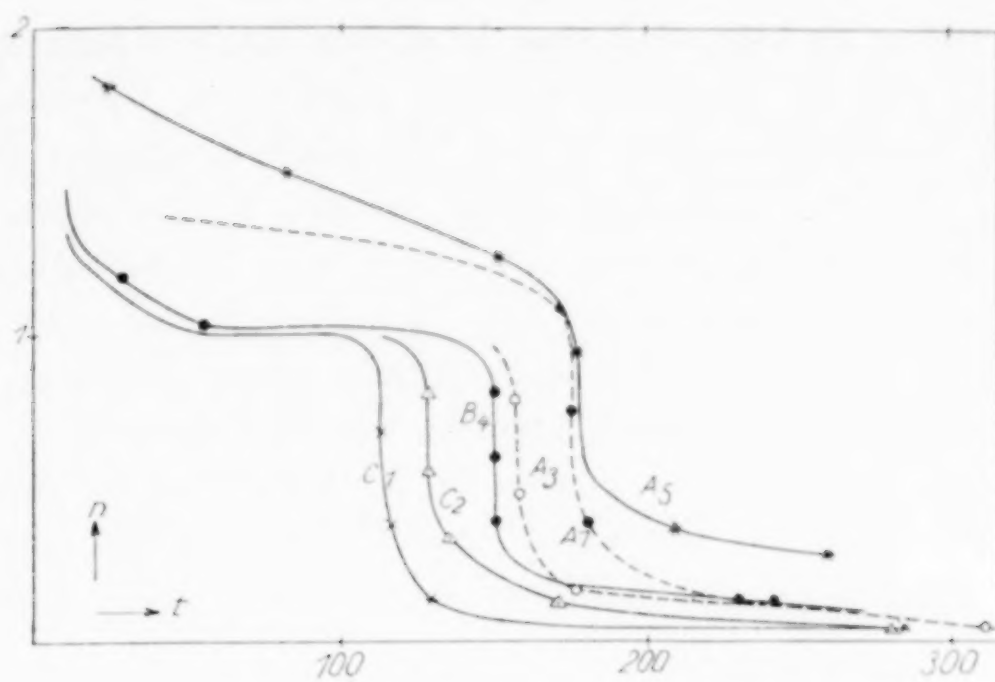


Fig. 1 a

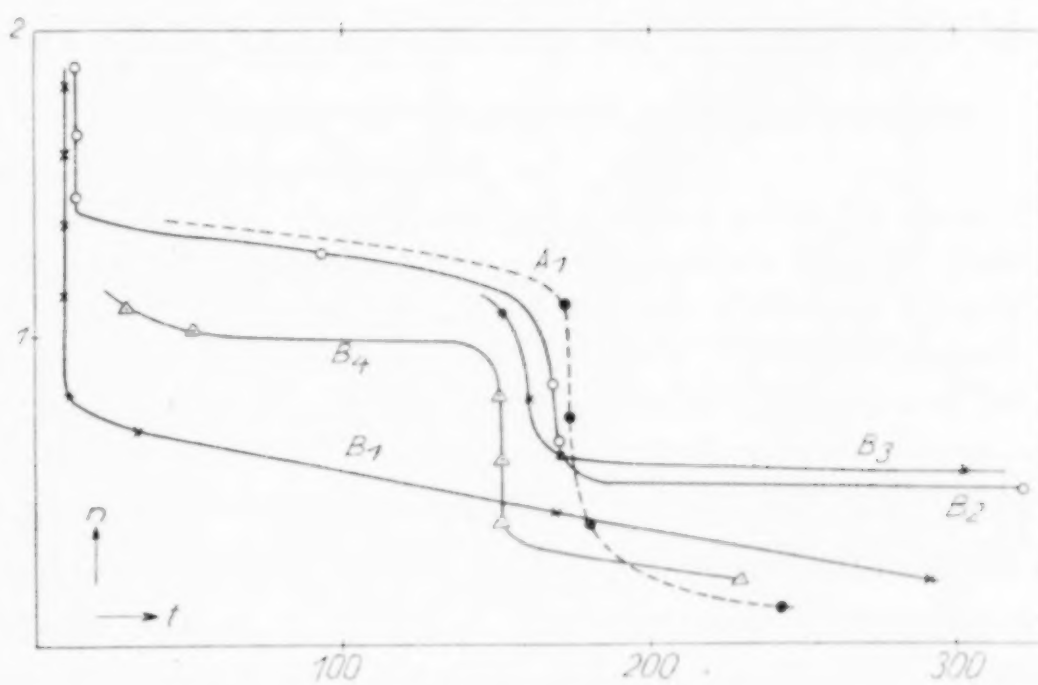


Fig. 1 b

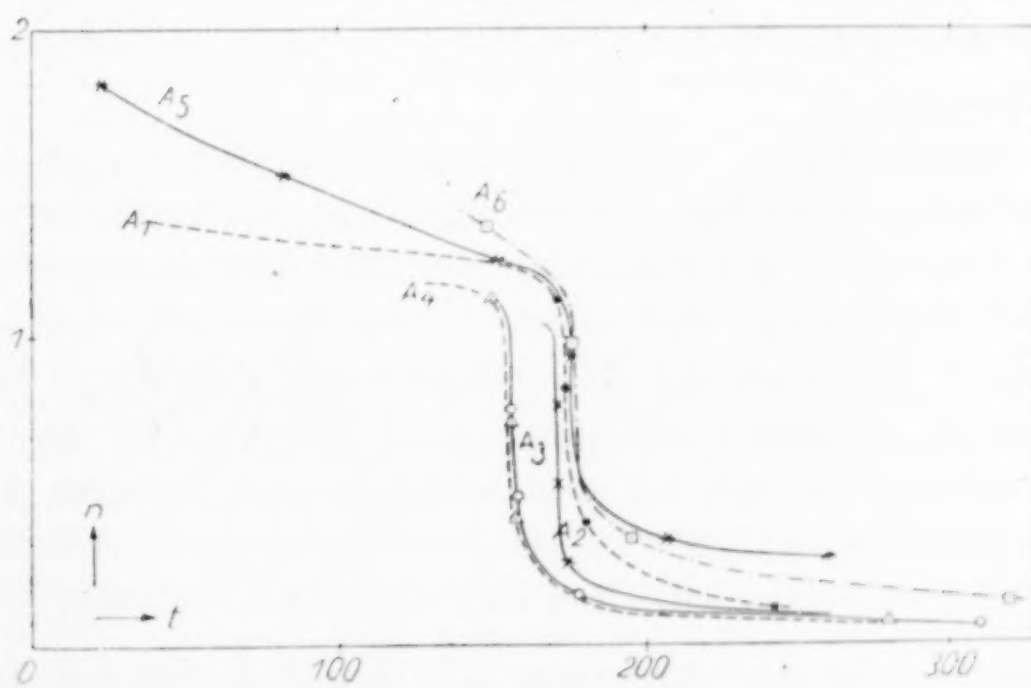


Fig. 1 c

Um sicher zu sein, daß eine in diesen Kurven zum Ausdruck gelangende und im Abschnitt 6 näher bezeichnete Gesetzmäßigkeit nicht auf Verschiedenheiten in den Versuchsbedingungen zurückzuführen ist, wurden außerdem unter gleichen Bedingungen (gleiche Einwäge, identische Apparatur u. a.) auch noch Entwässerungen ausgeführt, deren Ergebnisse in der Fig. 1 d mitgeteilt sind. Die in dieser Figur mit C' bezeichnete Kurve entspricht einem Präparat, welches in der gleichen Weise hergestellt wurde, wie die Präparate C_1 bzw. C_2 (vgl. Abschn. 1); es hatte zu Beginn der Entwässerung die Zusammensetzung $\text{CdO} \cdot 1,04\text{H}_2\text{O}$. Die mit A' und A'' bezeichneten Kurven entsprechen Präparaten der A-Reihe; das frisch gefällte Präparat A'

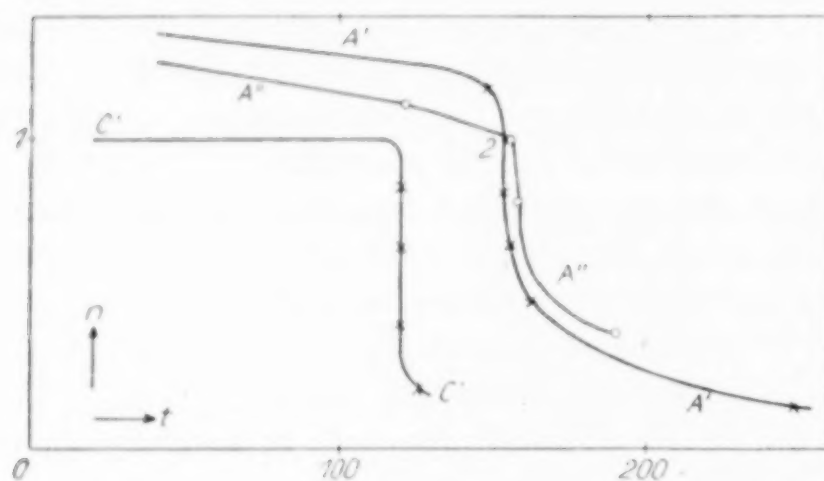


Fig. 1 d

lagerte während 48 Stunden im Vakuumexsikkator über konz. H_2SO_4 , wobei es die Zusammensetzung $\text{CdO} \cdot 1,35\text{H}_2\text{O}$ annahm, und lag hierauf vor dem isobaren Abbau während 5 Tagen in einem Glasrohr eingeschmolzen; das frisch gefällte Präparat A'' wurde im Vakuumexsikkator bis zur Zusammensetzung $\text{CdO} \cdot 1,26\text{H}_2\text{O}$ getrocknet und lag dann vor dem isobaren Abbau während 12 Tagen eingeschmolzen in einem Glasrohr.

Bei Bodenkörpern, deren Wassergehalt größer ist, als der Zusammensetzung $\text{CdO} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ entspricht, erfolgt bei konstanter Temperatur die Einstellung des Wasserdampfdruckes nahezu augenblicklich. Die erste Einstellung, die einem Bodenkörper zukommt, dessen Wassergehalt unterhalb der Zusammensetzung $\text{CdO} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ liegt, erfolgt langsam, sie dauert mindestens 3—4 Stunden. Die Zeit-Druckkurven weisen hier und bei den nachfolgenden Punkten ähnliche Unregelmäßigkeiten auf, wie sie gelegentlich des Systems $\text{BeO}/\text{H}_2\text{O}$ ¹⁾ von uns mitgeteilt werden. Hat sich der Druck während mehrerer

¹⁾ Vgl. die nachfolgende Abhandlung XXVII, G. F. HÜTTIG u. K. TOISCHER, Fig. 2.

Stunden auf einen konstanten Wert eingestellt, so genügt zuweilen eine Temperatursteigerung von 1 bis 2°, um eine spontane Wasserabgabe zu bewirken, welche auch dann fort dauert, wenn die Temperatur wieder gesenkt wird. Auch bei den späteren, im Vertikalabfall liegenden Punkten besitzt die beobachtete Abhängigkeit von Temperatur und Dampfdruck auch bei identischen Bodenkörpern nicht den Charakter einer thermodynamisch definierten Tensionskurve: So z. B. wurde bei dem Präparat A_2 (Punkt $n = 0,53$, $t = 171$) bereits bei 100° ein Dampfdruck von 6 mm gemessen, während der Dampfdruck von 10 mm erst bei 171° erreicht wurde.

Bereits in dem Temperaturintervall zwischen 250° bis 330° beginnt sich bei sämtlichen Präparaten oberhalb der Substanz ein metallischer Cadmiumspiegel zu bilden; die oberhalb dieser Temperaturen gemessenen Werte sind infolgedessen mit Unsicherheiten behaftet.

3. Zur Prüfung der Reversibilität der Wasserabspaltung

wurden folgende Versuche durchgeführt:

a) Das Präparat C_2 wurde isobar ($p_{H_2O} = 10$ mm) bis zu einer Zusammensetzung $CdO \cdot 0,662 H_2O$ entwässert; hierauf wurde dieses teilweise Entwässerungsprodukt in einem Tensieudiometer, in welchem mit Hilfe einer Schwefelsäure von der entsprechenden Konzentration ein konstanter Wasserdampfdruck von etwa 10 mm eingehalten wurde, bei den Temperaturen 97°, 64°, 58° und 20°, jedesmal 14 bis 47 Stunden aufbewahrt. Bei den drei erstgenannten Temperaturen konnte irgendeine Wasseraufnahme durch das Präparat überhaupt nicht festgestellt werden, während bei 20° eine geringe Menge Wasser entsprechend einem Anstieg auf die Zusammensetzung $CdO \cdot 0,667 H_2O$ aufgenommen wurde.

b) Das Präparat C_2 wurde isobar ($p_{H_2O} = 10$ mm) bis zu einer Zusammensetzung $CdO \cdot 0,382 H_2O$ entwässert und dann in der prinzipiell gleichen Weise wie bei a) wieder bewässert; auch hier nahm das Präparat selbst bei 47° während 10 Stunden überhaupt kein Wasser auf, während es bei 20° während 47 Stunden sich auf die Zusammensetzung $CdO \cdot 0,729 H_2O$ einstellte.

c) Ein bis zur Zusammensetzung $CdO \cdot 0,047 H_2O$ entwässertes Präparat C_2 nahm in der gleichen Versuchsanordnung auch bei einer Senkung der Temperatur auf 53° kein Wasser auf, erst bei 20° änderte sich der Bodenkörper auf die Zusammensetzung $CdO \cdot 0,079 H_2O$.

d) Das Präparat C_2 wurde bis zur Zusammensetzung $CdO \cdot 0,142 H_2O$ isobar entwässert, hierauf in einem Bombenrohr mit viel überschüssigem Wasser eingeschmolzen und während 6½ Stunden bei 120° erhitzt. Nach dieser Behandlung wurde das Präparat im Vakuumexsikkator über konz. H_2SO_4 getrocknet, wobei es die Zusammensetzung $CdO \cdot 0,72 H_2O$ annahm. Die isobare Entwässerung ($p_{H_2O} = 10$ mm) ergab die folgenden n/t -Werte: 0,37/163, 0,14/252.

e) Das Präparat C_2 wurde im isobaren Abbau bis auf die Zusammensetzung $CdO \cdot 0,191 H_2O$ entwässert und lagerte hierauf 8 Tage bei Zimmertemperatur unter Wasser in einem verschlossenen Gefäß. Nach dieser Behandlung nahm das Präparat im Vakuumexsikkator über konz. H_2SO_4 die Zusammensetzung

$\text{CdO} \cdot 0,840\text{H}_2\text{O}$ an. Bei der isobaren Entwässerung wurden folgende n/t -Wertpaare gemessen: 0,29/196, 0,12/280.

f) Ein Teil des Präparates A_1 wurde im Tensieudiometer bei einer maximalen Temperatur von 250° bis zur Zusammensetzung $\text{CdO} \cdot 0,103\text{H}_2\text{O}$ entwässert, hierauf mit viel Wasser versetzt und in ein Glasrohr eingeschmolzen, in welchem Zustand es bei Zimmertemperatur 10 Tage lagerte. Hierauf wurde es filtriert und getrocknet, wobei es sich auf die Zusammensetzung $\text{CdO} \cdot 0,96\text{H}_2\text{O}$ einstellte. Die isobare Entfernung dieses wiederaufgenommenen Wassers ergab folgende n/t -Werte: 0,74/152, 0,53/152, 0,32/162, 0,14/164, 0,02/265. Die durch diese Wertpaare gekennzeichnete Kurve hat einen der Kurve B_4 (Fig. 1b) sehr ähnlichen Verlauf.

g) Das Präparat D_1 [XXVI] (= „Braunes Cadmiumoxyd“) lagerte 10 Tage in einem allseitig verschlossenen Gefäß unter Wasser. Hierauf wurde es abfiltriert und 24 Stunden über konz. H_2SO_4 im Vakuumexsikkator getrocknet, wobei es sich auf die Zusammensetzung $\text{CdO} \cdot 0,395\text{H}_2\text{O}$ einstellte. Die isobare Entwässerung ergab folgende n/t -Wertpaare: 0,17/158, 0,00/223. — Auch das Präparat D_2 [XXVI] (= „Graues Cadmiumoxyd“) vermag in ähnlicher Weise Wasser zu addieren; hierbei muß aber berücksichtigt werden, daß dieses Präparat mit Säuren versetzt Wasserstoff entwickelt.

4. Die Dichte des kristallisierten $\text{CdO} \cdot \text{H}_2\text{O}$

ist an unserem Präparat C_1 von A. SIMON (Stuttgart) in dankenswerter Weise bestimmt worden, wobei sich bei der Temperatur von $25,00^\circ\text{C}$ der Wert für die Dichte $= 4,810 \pm 0,004$ ergab.¹⁾ Diese Bestimmungen erfolgten in dem schon früher beschriebenen²⁾ Hochvakuumpyknometer mit einer Petroleumfraktion von der Dichte 0,8055 als Pyknometerflüssigkeit.

5. Die Debyeogramme

sind in der gleichen Versuchsanordnung gewonnen und in der gleichen Form mitgeteilt, wie dies in der nachfolgenden Abhandlung (Abschn. 4) angegeben ist. In der Fig. 2 sind wiedergegeben die mit der Kupfer-

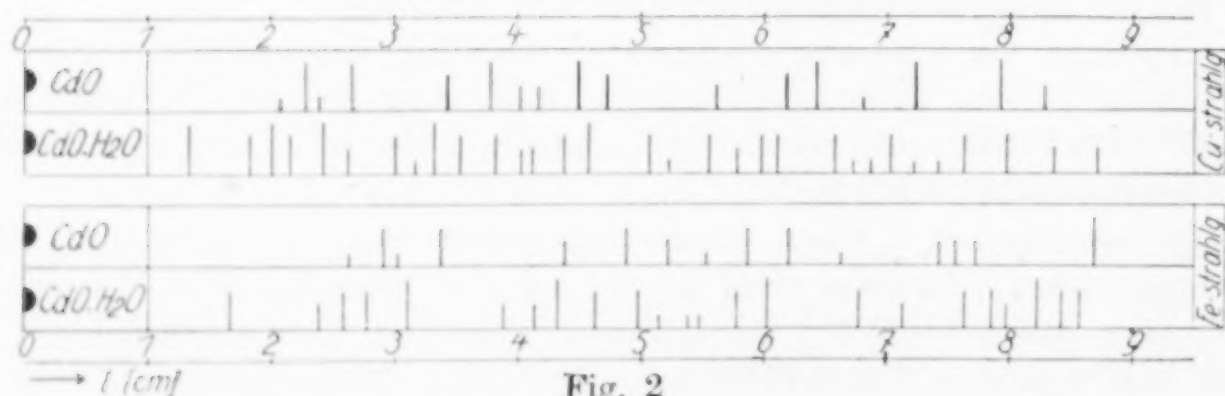


Fig. 2

strahlung erhaltenen Debyeogramme des Präparates A_6 nach seiner Entwässerung im Tensieudiometer (als „CdO“) und dasjenige des

¹⁾ DE SCHULTEN, Compt. rend. **101** (1885), 72, hat für die Dichte seiner kristallisierten Präparate bei 15°C den Wert 4,79 gefunden.

²⁾ W. BILTZ u. E. BIRK, Z. anorg. u. allg. Chem. **134** (1924), 130.

kristallisierten Präparates C_1 bzw. C_2 (als „ $\text{CdO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ “); ferner sind dort wiedergegeben die mit der Eisenstrahlung erhaltenen Debyeogramme eines braunen Cadmiumoxyds, welches durch Glühen eines A -Präparates über dem Teclubrenner erhalten wurde (als „ CdO “) und dasjenige des Präparates A_2 (als „ $\text{CdO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ “).

Die Röntgencharakteristik des „ $\text{CdO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ “¹⁾ wurde, abgesehen von den Präparaten C_1 , bzw. C_2 und A_2 auch noch festgestellt bei den Präparaten A_5 und A_6 , ferner auch bei den Präparaten B_1 und B_4 . Die Zahl der bei den frisch hergestellten Präparaten (= A -Präparate) auf dem Film feststellbaren Linien ist etwas, aber nur unwesentlich geringer, als bei den gut kristallisierten Präparaten (C -Präparate). Bei den Präparaten B_1 und B_4 sind die das „ CdO “ charakterisierenden Linien auch nicht einmal andeutungsweise feststellbar.

Die Röntgencharakteristik des „ CdO “ wurde, abgesehen von dem geglühten Cadmiumoxyd (vgl. Abschn. 1, Präparate D_1 und D_2), und dem im Tensieudiometer (bei relativ tiefen Temperaturen) entwässerten Präparat A_6 auch noch festgestellt, bei den im Tensieudiometer entwässerten C -Präparaten und bei dem gleichfalls im Tensieudiometer bis zu einer Zusammensetzung $\text{CdO} \cdot 0,25 \text{H}_2\text{O}$ entwässerten Präparat B_1 . In diesem letzteren Zustand sind von neun starken Linien des $\text{CdO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ nur drei — und auch diese nicht mehr mit Sicherheit — feststellbar.

6. Auswertung

Das Kristallgitter sämtlicher von uns hergestellter, dem System $\text{CdO}/\text{H}_2\text{O}$ angehörender Präparate ist entweder das des Cadmiumoxyd-Mono-Hydrates oder dasjenige des Cadmiumoxyds. Amorphe Präparate sind von uns niemals gefaßt worden und darüber hinaus läßt eine Diskussion der Entwässerungskurven vereinigt mit den röntgenspektroskopischen Untersuchungen den Rückschluß zu, daß unsere kristallisierten Präparate niemals amorphe Stoffe als gesonderte feste Phase beigemischt enthalten (vielleicht abgesehen von amorphem CdO). Das Gitter des Cadmiumoxyd-Mono-Hydrates besitzen außer dem kristallisierten $\text{CdO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Präparate C_1 und C_2) auch die einphasigen, eine über das Monohydrat hinausgehende

¹⁾ Bezüglich des Kristallgitters des $\text{CdO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ vgl. G. NATTA, Gazz. chim. Ital. 58, 344—58 [Z. Bl. 1928 II, 964] und G. NATTA, Atti R. Accad. dei Lincei [6] 2, 495—501 [Z. Bl. 1926 I, 1928]. Bezüglich desjenigen von CdO : V. M. GOLDSCHMIDT, Skrifter utgitt av det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo, I. Matem.-Naturvid. Klasse 1926, No. 8, 156 [Z. Bl. 1927 I, 2055].

Wassermenge festhaltenden Verbindungen („Hydro-Hydrate“), welche z. B. durch Fällung entstanden sind (alle *A*-Präparate) und welche das Wasser in je nach den äußeren Umständen kontinuierlich wechselnden Mengen enthalten; dieses Wasser dürfte eines kontinuierlichen Überganges zu dem in Kapillaren gebundenen Wasser fähig sein. Das Gitter des Cadmiumoxyds besitzen außer dem geglähten, wasserfreien Cadmiumoxyd auch noch solche einphasige Präparate, bei welchen das CdO wechselnde Mengen Wasser, etwa bis $0,5\text{H}_2\text{O}$ festhält (Hydrooxyde¹⁾). Da die durch die isobaren Entwässerungskurven und die Röntgenogramme sich ergebenden Verhältnisse bei den einzelnen Präparaten weitgehend analog denen bei den Systemen $\text{CoO}/\text{H}_2\text{O}^2)$ und $\text{NiO}/\text{H}_2\text{O}^3)$ sind, kann im übrigen auch mit der Ausdeutung auf diese Systeme verwiesen werden.

Die Präparate mit gut ausgebildeten Kristallen (*C*-Präparate) entsprechen sehr genau einer Zusammensetzung $\text{CdO} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Man wird deshalb — und ebenso auch aus Gründen der Analogie — annehmen müssen, daß bei dem mit einer Bildung größerer Kristallaggregate verbundenen Alterungsprozeß das über das Monohydrat hinausgehende Wasser ausgestoßen wird.

Demgegenüber ist es auffallend, daß bei dem Präparat *A*₁ während des Alterns der isobare Abbau teils eine Verfestigung dieses über ein Mol hinausgehenden Wassers (*A*₆, *A*₅), teils eine Lockerung (*A*₂, *A*₃, *A*₄) anzeigt. Überdies tut sich auf Grund der gleichen Untersuchungsmethode kund, daß bei denjenigen Präparaten, die ihr über das Monohydrat hinausgehende Wasser am stärksten festhalten, auch die Zersetzungstemperatur des Monohydrates selbst am höchsten liegt. So wurde bei $p_{\text{H}_2\text{O}} = 10\text{ mm}$ die Zersetzungstemperatur des jüngsten Präparates *A*₁ bei etwa 174° , die des Präparates *A*₆ etwas höher, nämlich bei etwa 178° , hingegen die des Präparates *A*₄ bei 154° und die der kristallisierten *C*-Präparate zwischen 128° und 114° gemessen und zwar in den letzteren Fällen um so tiefer, je gröber kristallinisch das betreffende Präparat war. Wenn man von dem Präparat *A*₄ absieht, welches im Vakuumexsikkator unter Umständen gealtert ist, die mit den anderen Präparaten nicht vergleichbar sind, so sieht man,

¹⁾ Vgl. XXIII: G. F. HÜTTIG u. A. ZÖRNER, Z. Elektrochem. **36** (1930) 264—265.

²⁾ XXI: G. F. HÜTTIG u. R. KASSLER, Z. anorg. u. allg. Chem. **187** (1930), 20, Abschn. 5.

³⁾ XXIV: G. F. HÜTTIG u. A. PETER, Z. anorg. u. allg. Chem. **189** (1930), 183, Abschn. 4; vgl. auch die nachfolgende Abhandlung, Abschn. 5.

daß die Veränderung der gesamten Bindungsfestigkeit nicht abhängt von mäßigen Verschiedenheiten in der Dauer der Alterung, als vielmehr von dem Wassergehalt, welchen das Präparat während der Alterung hatte: Bei einem höheren Wassergehalt zeigt die tensieudiometrische Methode eine Verfestigung, bei niedrigen Wassergehalten eine Lockerung der Bindung an. Daß alle hier gemessenen Werte nicht den Gleichgewichten $\text{CdO (krist.)}/\text{CdO} \cdot \text{H}_2\text{O (krist.)}/\text{H}_2\text{O (dampf)}$ entsprechen können, wird weiter unten bewiesen werden. Demgegenüber ist die relative Schärfe und Reproduzierbarkeit der bei ein und demselben Präparat gemessenen Zersetzungswerte auffallend und kann unmöglich der tieferen Bedeutung entbehren. Die in einer späteren Abhandlung zu beweisende Annahme, daß sich hier das Gleichgewicht mit einem, im Vergleich zu kristallisierten CdO energiereicheren CdO (z. B. dem amorphen)¹⁾ einstellt und daß sich dann erst dieses energiereichere CdO irreversibel und ohne an dem einmal eingestellten Dampfdruck etwas zu ändern, in das kristallisierte CdO wandelt, würde hier eine Erklärung geben. Eine solche Sachlage würde es auch verständlich machen, daß die wasserreichsten Präparate primär zur Bildung der energiereichsten (lockersten, ungeordnetsten) Cadmiumoxyde führen und dementsprechend die höchsten Zersetzungstemperaturen aufweisen²⁾ (vgl. w. u. unter b).

Daß die von uns gemessenen Zersetzungswerte des Monohydrats in keinem Fall der Grenzlinie zwischen den Existenzgebieten $\text{CdO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (krist.) einerseits und $\text{CdO (krist.)} + \text{H}_2\text{O (dampf)}$ andererseits entsprechen, geht aus folgendem hervor:

a) Die Zersetzung geht thermodynamisch irreversibel vor sich. Selbst unvollständig entwässerte Cadmiumhydroxydpräparate sind außerstande, bei mehrtägigem Lagern in einer Atmosphäre mit 10 mm Wasserdampfdruck bei Zimmertemperatur (Abschn. 3, Versuch a—c) das Monohydrat auch nur teilweise zurückzubilden. Es muß demnach sogar als unsicher gelten, ob das Monohydrat (wenn man von der Anwendung extrem hoher Drucke absieht) überhaupt ein stabiles Existenzgebiet besitzt. Der Umstand, daß ein mehrstündiges Erhitzen unter flüssigem Wasser bei 200° (Präparat B_1 , B_2 und B_3) und

¹⁾ MIXTER (vgl. w. u.) gibt ein „amorphes“ CdO an, das gegenüber einem „vorwiegend“ kristallinen Präparat einen Mehrgehalt an Energie von 6000 cal haben soll. Auch bei unseren, im tensieudiometrischen Abbau gewonnenen Präparaten, ist es nicht sichergestellt, daß das gesamte gebildete CdO kristallin ist.

²⁾ Über die thermodynamischen Grundlagen solcher Vorgänge vgl. XIII: G. F. HÜTTIG u. M. LEWINTER, Z. angew. Chem. 41 (1928), 1034, Abschn. 2.

ebenso ein 13tägiges Erhitzen bei 110° (Präparat B_4) nicht zur Zerstörung des Monohydrates geführt haben (vgl. die Röntgencharakteristik dieser Präparate, Abschn. 5) darf nicht zu entgegengesetzten eindeutigen Schlüssen verleiten, da auch bei dem $\text{Ni}(\text{OH})_2$, das sicher kein eigenes Existenzgebiet besitzt, nur sehr lang andauernde Erhitzungen des unter Wasser befindlichen Präparates einen Zerfall des Hydrates bewirken konnten. Beachtenswert auf alle Fälle ist aber in diesem Zusammenhang, daß das in dieser Weise vorbehandelte Präparat B_1 , welches unzweifelhaft röntgenspektroskopisch als das $\text{CdO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ identifiziert wurde, den größten Teil seines Wassers bei erheblich tieferen Temperaturen abgibt als die übrigen Präparate (vgl. Fig. 1b). Bei den Versuchen e und f des Abschnittes 3, bei welchen teilweise sehr vorsichtig entwässerte Präparate wieder Wasser bis zur Zusammensetzung $\text{CdO} \cdot 0,96\text{H}_2\text{O}$ aufnahmen, ist es möglich, daß im Zustand der teilweisen Entwässerung eine im Vergleich zum geglühten CdO aktivere Form vorlag (vgl. hierzu Abschn. 3, Versuch g).

Bei den im Bombenversuch B_2 und B_3 entstandenen Präparaten ist auch bemerkenswert, daß sie ziemlich genau ein halbes Mol H_2O erheblich fester halten, als dies in allen übrigen Fällen bei dem Monohydrat beobachtet wurde. Eine röntgenspektroskopische Untersuchung dieser bis zur Zusammensetzung $\text{CdO} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ entwässerten Präparate liegt einstweilen nicht vor, wir glauben sie wenigstens vorläufig unter den Begriff der „Hydrooxyde“ (vgl. o.) bringen zu sollen.

b) Die bei den Einstellungen aufgenommenen Zeit-Druckkurven haben nicht die Merkmale einer Einstellung auf ein thermodynamisches Gleichgewicht (vgl. Abschn. 2).

c) Nach Thomsen¹⁾ ist die Bildungswärme des $\text{CdO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei der Bildung aus metallischem Cadmium, Sauerstoff und flüssigem Wasser = 65 680 cal. Nach MIXTER²⁾ ergibt sich für $\text{Cd} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CdO}$ („vorwiegend kristallin“) die Wärmetönung 63 000 cal. Diese beiden Angaben würden für den Übergang des kristallisierten $\text{CdO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in kristallisiertes CdO einen Gleichgewichtsdruck des Wasserdampfes

¹⁾ A. THOMSEN, Thermochem. Untersuchungen, Stuttgart 1906, S. 252; Journ. prakt. Chem. [2] 11 (1875), 419.

²⁾ A. MIXTER, Am. Journ. Science [4] 36 (1913), 55; Z. anorg. Chem. 83 (1913), 110. — W. K. MILLAR, Journ. Am. chem. Soc. 50, 2653—56 [Z. Bl. 1928 II, 2334] legt bei seinen Berechnungen der freien Energie für die Bildungswärme den Wert 62 000 cal zugrunde, während K. JELLINEK u. B. POTIECHIN, Z. anorg. u. allg. Chem. 173 (1928), 164, für die Bildungswärme zum Wert 79 000 cal gelangen.

von 10 mm bei etwa 30° bedingen. Es zeigt sich also auf dieser Grundlage, daß das Existenzgebiet des $\text{CdO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, insofern es überhaupt vorhanden ist, — nur sehr schmal sein kann. — MIXTER¹⁾ berechnet ferner folgende Wärmetönung: $\text{Cd} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CdO}$ („amorph“) + 57 000 cal, welcher Wert mit dem obigen THOMSEN'schen Wert kombiniert, für den Übergang des kristallisierten $\text{CdO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in amorphes CdO , einen Gleichgewichtsdruck des Wasserdampfes von 10 mm bei etwa 184° bedingt, während wir z. B. bei dem Präparat A_6 diese Temperatur in sehr guter Übereinstimmung damit, mit 178° bestimmt haben. Diese Übereinstimmung bekräftigt uns in der Auffassung, daß die von uns gemessenen Druckwerte sich auf ein amorphes oder teilweise kristallines CdO im Bodenkörper beziehen.

d) Aus den Beobachtungen von A. GUTBIER und H. R. BARFUSS²⁾ von R. FRICKE³⁾ und insbesondere aus der von W. A. ROTH und P. CHALL⁴⁾ bestimmten Bildungswärme des $\text{ZnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ folgt, daß dieses Monohydrat nur ein schmales Existenzgebiet besitzen kann, in welchem z. B. ein Monohydrat, welches bei Zimmertemperatur mit Wasser überschichtet ist, liegen mag. Andererseits sind vom HgO überhaupt keine kristallisierten Hydrate bekannt. Es wäre sehr unwahrscheinlich, daß das Oxydmonohydrat des Cadmiums, welches in der entsprechenden Kolonne des periodischen Systems zwischen diesen beiden Elementen steht, durch ein größeres Existenzgebiet gekennzeichnet sein sollte.

e) Der Literatur ist das Vorkommen von CdO als Mineral bekannt⁵⁾, hingegen ist ein mineralisches Vorkommen des $\text{CdO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ unbekannt.

¹⁾ Vgl. Fußnote 2 S. 362.

²⁾ A. GUTBIER u. H. R. BARFUSS-KNOCHENDÖPPEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **176** (1928), 363.

³⁾ R. FRICKE, Z. anorg. u. allg. Chem. **172** (1928), 234 u. a. O.

⁴⁾ W. A. ROTH u. P. CHALL, Z. Elektrochem. **34** (1928), 193. Wir sind derzeit damit beschäftigt, den Verlauf der spezifischen Wärmen des $\text{ZnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und ZnO bis zu sehr tiefen Temperaturen zu bestimmen und aus diesen Daten und dem ROTH-CHALL'schen Wert für die Bildungswärme das Zustandsdiagramm des Systems $\text{ZnO}/\text{H}_2\text{O}$ zu konstruieren.

⁵⁾ A. NEUMANN u. A. WITTICH, Chem.-Ztg. **25** (1901), 561.

Prag, Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. April 1930.

Beiträge zur Kenntnis der Oxydhydrate. XXVII¹⁾**Das System Berylliumoxyd/Wasser**

Von GUSTAV F. HÜTTIG und KARL TOISCHER.

Mit 4 Figuren im Text.

Die Absicht der vorliegenden Abhandlungsreihe, bei allen einigermaßen zugänglichen, in Wasser schwer löslichen Systemen Metalloxyd/Wasser eine möglichst große Zahl verschiedenartig hergestellter Präparate und deren Alterungswerte zunächst durch die Ergebnisse zweier stets in der gleichen Weise durchgeführter und voneinander völlig unabhängiger Untersuchungsmethoden (isobare Entwässerung und Debyeogramme) zu charakterisieren, machte es notwendig, nach dem vorläufigen Abschluß unserer Untersuchungen über das System $\text{MgO}/\text{H}_2\text{O}$ ²⁾ in gleicher Weise zu Vergleichungszwecken auch das System $\text{BeO}/\text{H}_2\text{O}$ zu untersuchen, an welche Untersuchungen sich diejenigen der Erdalkalioxydhydrate anschließen werden.

I. Darstellung der untersuchten Präparate³⁾

Präparat A_1 [XXVII]: 40 g wasserhaltiges $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ (purissimum MERCK) entsprechend 11,7% BeO wurden in 750 cm³ Wasser aufgelöst und hierzu bei 0° 750 cm³ einer normalen wäßrigen Ammoniaklösung in kleinen Anteilen unter ständigem Durchschütteln zugesetzt. Der Niederschlag wurde während 2 Tagen etwa viermal mit je 4—5 Liter Wasser dekantiert und ein Teil des abfiltrierten, noch feuchten Niederschlages, welcher einer Zusammensetzung $\text{BeO} \cdot 4,99 \text{H}_2\text{O}$ entsprach, wurde sofort in das Tensieudiometer zwecks Ausführung der isobaren Entwässerungen übergeführt.

Präparat A_2 [XXVII] stellt einen Anteil des voranstehend beschriebenen Präparates A_1 dar, welches jedoch vor der Untersuchung während 5 Tagen im

¹⁾ XXVI: G. F. HÜTTIG u. R. MYTYZEK, vgl. die vorangehende Abhandlung.

²⁾ XVIII: G. F. HÜTTIG u. W. FRANKENSTEIN, Z. anorg. u. allg. Chem. 185 (1929), 403; vgl. auch letzten Abschnitt dieser Abhandlung.

³⁾ Bezüglich der hier durchwegs verwendeten Anordnung, welche das Füllen, Dekantieren, Filtrieren und Waschen unter Ausschluß der Kohlensäure der Luft vorzunehmen gestattet, vgl. z. B. XXI: G. F. HÜTTIG u. R. KASSLER, Z. anorg. u. allg. Chem. 187 (1930), 16 u. a. O.

Exsikkator über H_2SO_4 ($d = 1,4$) getrocknet wurde und hierbei die Zusammensetzung $\text{BeO} \cdot 1,62 \text{H}_2\text{O}$ annahm.

Präparat A_3 [XXVII] ist ein Teil des Präparates A_1 , der 56 Tage im Vakuumexsikkator über H_2SO_4 ($d = 1,22$) alterte und hierbei die Zusammensetzung $\text{BeO} \cdot 3,06 \text{H}_2\text{O}$ annahm.

Präparat A_4 [XXVII] ist ein Teil des Präparates A_1 , welches bei unverändertem Wassergehalt in einem Glasrohr eingeschmolzen, während 70 Tagen bei Zimmertemperatur alterte.

Präparat A_5 [XXVII] ist entstanden, indem etwa 1 g des Präparates A_1 mit 100 cm³ wasserfreien Aceton versetzt wurde und in diesem Zustand während 56 Tagen verblieb; hierauf wurde das Aceton durch Äther verdrängt und letzterer unter Kühlung im Vakuum entfernt, wobei ein Präparat von der Zusammensetzung $\text{BeO} \cdot 3,52 \text{H}_2\text{O}$ resultierte.

Präparat A_6 [XXVII] ist ein Teil des Präparates A_1 , welcher 70 Tage in einem allseitig geschlossenem Gefäß unter Wasser stand, dann abfiltriert und in noch feuchtem Zustande der isobaren Entwässerung zugeführt wurde.

Präparat B_1 [XXVII]¹⁾ („kristallisiertes Berylliumhydroxyd“): 10–12 g des Präparates A_1 wurden in 200 cm³ einer bei 110° heiß gesättigten NaOH-Lösung bei der genannten Temperatur gelöst, worauf diese Lösung 12 Stunden bei Zimmertemperatur stand. Hierauf wurde die Flüssigkeit durch Zusatz von Wasser auf das Volumen von 5 Litern gebracht, wobei sich ein kristalliner Niederschlag abschied; dieser wurde über 75%iger H_2SO_4 im Vakuumexsikkator getrocknet, wobei er die Zusammensetzung $\text{BeO} \cdot 1,37 \text{H}_2\text{O}$ annahm. Die Ausbeuten waren gering.

Präparat C_1 [XXVII] („instabiles kristallisiertes Berylliumhydroxyd“): Etwa 5 g des Präparates A_1 wurden mit 100 cm³ einer wäßrigen, 10%igen Ammoniaklösung während 19 Stunden, unter Benutzung eines Rückflußkühlers, gekocht; die Ammoniakverluste wurden durch zeitweiligen Zusatz einer konzentrierten Ammoniaklösung ersetzt. Hierauf wurde der Bodenkörper abfiltriert und im Vakuum über konz. H_2SO_4 getrocknet, wobei er die Zusammensetzung $\text{BeO} \cdot 1,03 \text{H}_2\text{O}$ annahm.

Präparat D_1 [XXVII]: (Bombenversuch). Etwa 1 g des Präparates A_1 wurde in einem Bombenrohr, dessen Rauminhalt etwa 150 cm³ betrug, mit 30 bis 35 cm³ Wasser eingeschmolzen und dann im Bombenofen während 21 Stunden auf 110° erhitzt. Nach dem raschen Abkühlen wurde das noch feuchte Präparat in das Tensieudiometer gebracht und dort der isobaren Entwässerung unterworfen.

Die Präparate E sind durch Anlagerung von Wasser an wasserfreies BeO oder an teilweise entwässerte Berylliumoxydhydrate entstanden:

Präparat E_1 [XXVII]: Das Präparat A_1 wurde auf dem Wege des isobaren Abbaues (vgl. Abschn. 3) bis zu einer Zusammensetzung $\text{BeO} \cdot 0,42 \text{H}_2\text{O}$ entwässert und stand hierauf, mit viel Wasser überschichtet, während 24 Stunden bei Zimmertemperatur in einem allseitig verschlossenem Gefäß.

¹⁾ Entspricht der Arbeitsvorschrift von R. FRICKE u. H. HUMME, Z. anorg. u. allg. Chem. 178 (1929), 400; vgl. auch R. FRICKE u. Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. 166 (1927), 245; bezügl. der Präparate B_1 [XXVII] und C_1 [XXVII] vgl. auch R. FRICKE, Koll.-Ztschr. 49 (1929), 233ff.

Präparat E_2 [XXVII]: Etwa 1 g Berylliumoxyd, welches durch zwei-stündiges Glühen von $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ (puriss. MERCK) über dem Gebläse entstanden war, wurde in einem Bombenrohr mit reichlichem Überschuß von Wasser versetzt und in diesem Zustande während 2 Stunden auf einer zwischen 100 und 110° liegenden Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen wurde es unter Ausschluß des CO_2 der Luft filtriert und dann während 24 Stunden im Vakuum über 70%iger H_2SO_4 getrocknet. Analyse: $\text{BeO} \cdot 0,06 \text{H}_2\text{O}$.

2. Die Ergebnisse der isobaren Entwässerungen ($p_{\text{H}_2\text{O}} = \text{konstant} = 10 \text{ mm}$) sind in den Figuren 1a und 1b in der gewohnten Weise graphisch wiedergegeben.¹⁾

In der Fig. 1a sind die Entwässerungskurven der Präparate A_1 , A_2 , A_3 , A_4 , A_5 und A_6 berücksichtigt; es sind hier lediglich die Kurven

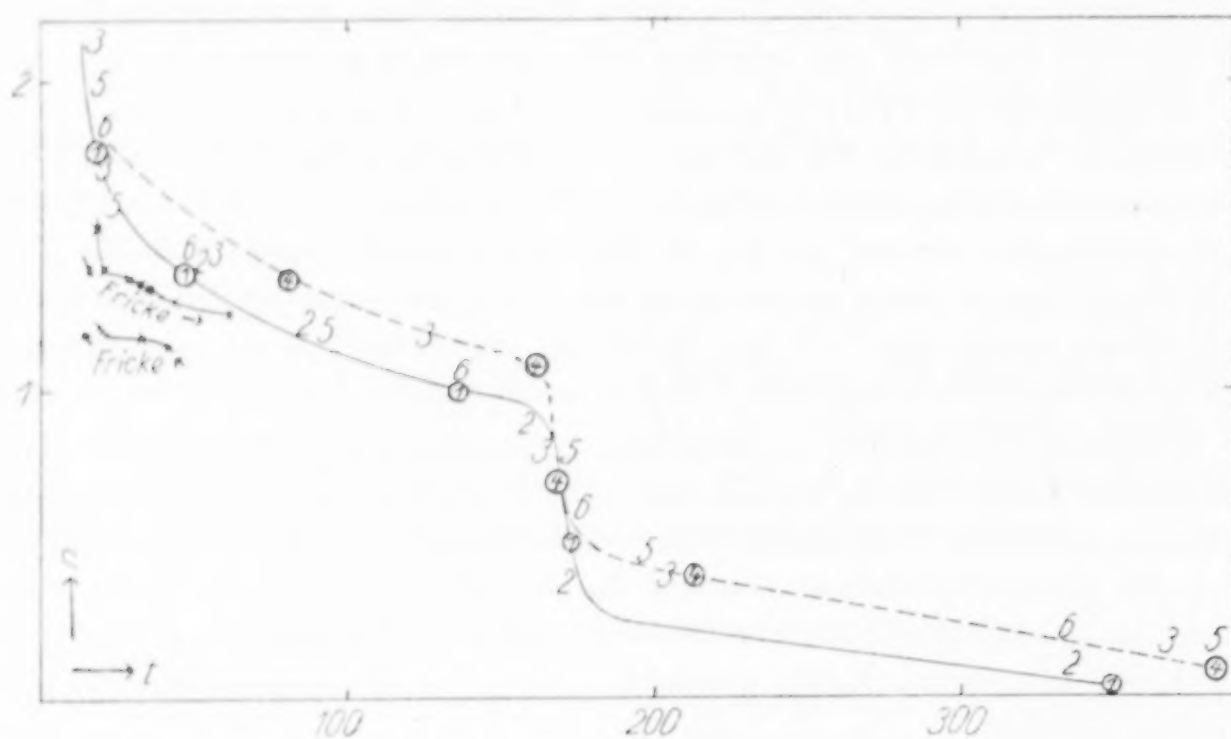


Fig. 1 a.

A_1 und A_4 gezeichnet, wobei die experimentell bestimmten Punkte von A_1 mit ① und diejenigen von A_4 mit ④ gekennzeichnet sind. Der Verlauf der übrigen Kurven, der sich zwischen den Kurven A_1 und A_4 vollzieht, ist nicht eingezeichnet, sondern es ist lediglich der Ort der experimentell bestimmten Punkte mit der Indexziffer des betreffenden Präparates bezeichnet. Ferner sind in der Fig. 1a (und z. T. auch in der Fig. 1b) die Ergebnisse von R. FRICKE²⁾ eingetragen, welche dieser bei isothermer Entwässerung und Wiederbewässerung ($t = 55^\circ$) an einem jungen amorphen Berylliumhydroxydpräparat er-

¹⁾ Die zahlenmäßige Wiedergabe der Ergebnisse ist enthalten bei K. TOISCHER, Dissertation, Deutsche Technische Hochschule, Prag 1930.

²⁾ R. FRICKE, Koll.-Ztschr. 49 (1929), 234, Tab. III.

halten hat; hierbei ist lediglich für die Zwecke einer Vergleichsmöglichkeit mit den an unseren Präparaten beobachteten isobaren Entwässerungen die Umrechnung mit Hilfe des NERNST'schen Wärmesatzes vorgenommen worden.

In der Fig. 1 b sind die Entwässerungskurven der Präparate A_1 : voll \odot , B_1 : voll \bullet , C_1 : gestrichelt \square , E_1 : strichpunktiert ∇ und E_2 :

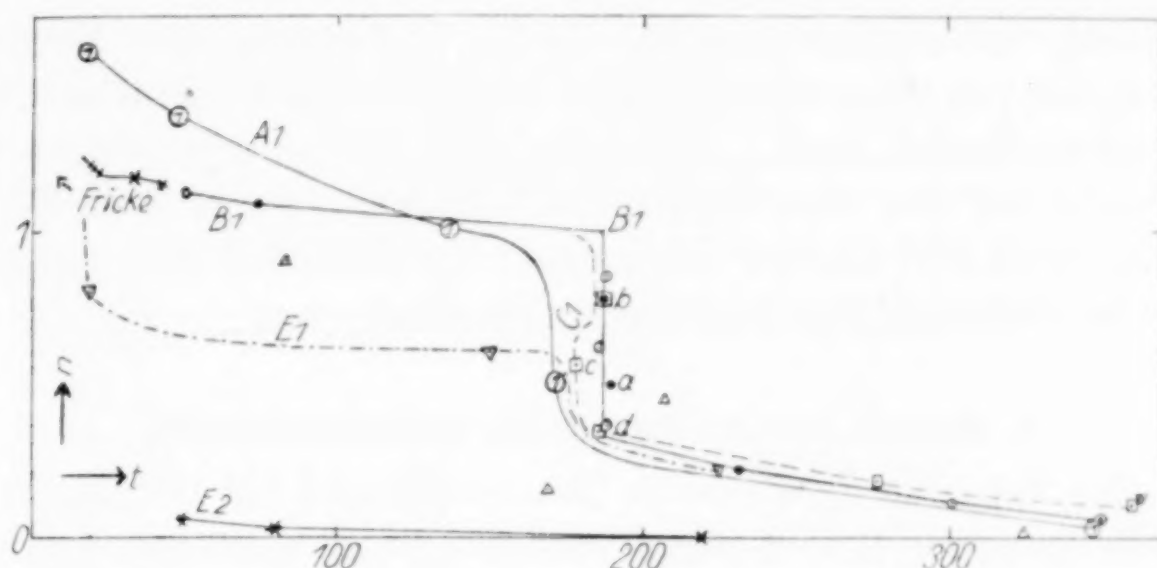


Fig. 1 b.

voll \star gezeichnet. Die Entwässerung von B_1 wurde in der gleichen Apparatur zweimal mit praktisch dem gleichen Ergebnis durchgeführt, wohingegen eine Entwässerung in einem Tensieudiometer mit einem großen Raume für die Gasphase Werte ergab, deren Lage im Diagramm durch Δ bezeichnet sind. Der erste Punkt von E_2 ($n = 0,96$)

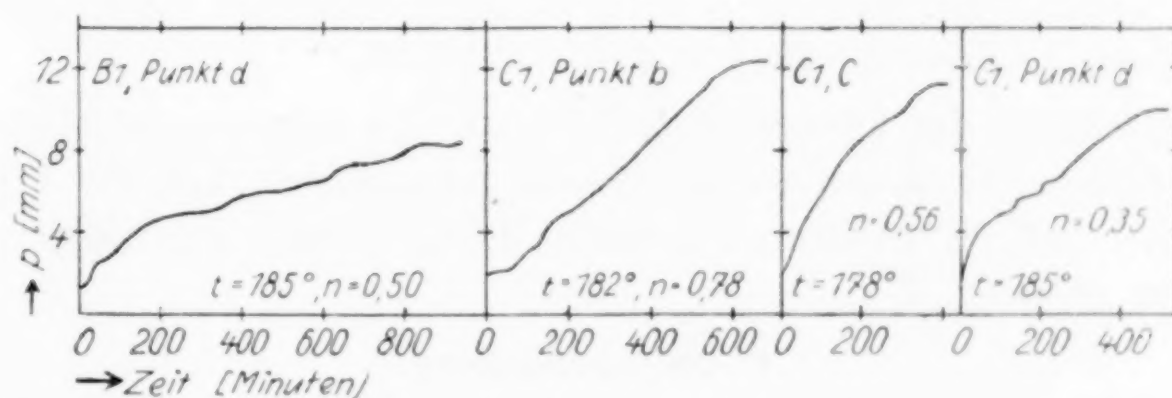


Fig. 2

ist aus dem sich über 70%iger H_2SO_4 bei Zimmertemperatur einstellendem Wasserwert mit Hilfe der RAMSAY-YOUNG'schen Regel gerechnet worden. Die an dem Präparat D_1 beobachteten n/t -Paare sind die folgenden: 0,91/192, 0,54/188, 0,43/194; mit Rücksicht auf ihre benachbarte Lage zu der Kurve C_1 , ist die Kurve D_1 in der Fig. 1 b nicht vermerkt.

Schließlich sind in der Fig. 2 noch die Einstellkurven (Zeit/Druckkurven) gezeichnet, die während der Entwässerung der Präparate B_1 und C_1 bei der Feststellung der in der Fig. 1b mit a, b, c und d bezeichneten Punkte beobachtet wurden. Man ersieht aus diesen Kurven, daß die Einstellung des Druckes langsam erfolgt, daß der Verlauf viele Unregelmäßigkeiten zeigt und wesentlich abweicht etwa von der Einstellung des Sättigungsdruckes über einer Flüssigkeit und daß schließlich wahrscheinlich nicht von der Erreichung einer Konstanz, sondern nur von einer wesentlichen Verlangsamung des Druckanstieges gesprochen werden kann. Immerhin stellt der bei der isobaren Entwässerung bei den verschiedenen Präparaten etwa in dem Temperaturintervall 170° bis 190° beobachtete Vertikalabfall (Fig. 1a und b) eine Charakteristik der Berylliumoxydhydrate dar.

3. Versuche über die Reversibilität der Wasserabspaltung

Das Präparat A_1 wurde im Tensieudiometer bei 110° bis zu der Zusammensetzung $\text{BeO} \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$ entwässert und dann wurden in der gleichen Versuchsanordnung, wie sie schon früher verwendet und beschrieben wurde¹⁾ dynamische Wiederbewässerungsversuche durchgeführt. Wird das Präparat einem Luftstrom mit einem Partialdruck des Wasserdampfes von 10 mm während 7 Stunden bei 112°C ausgesetzt, so bleibt die Zusammensetzung $\text{BeO} \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$ unverändert. Unter den gleichen Bedingungen jedoch bei einer Temperatur von 76°C während $7\frac{1}{2}$ Stunden nimmt das Präparat die Zusammensetzung $\text{BeO} \cdot 0,48\text{H}_2\text{O}$ an, während es bei 24°C in der Zeitdauer von 8 Stunden die Zusammensetzung $\text{BeO} \cdot 0,58\text{H}_2\text{O}$ annimmt.

Bezüglich der Fähigkeit des BeO und der teilweise entwässerten Berylliumoxydhydrate, wieder Wasser zu addieren, vgl. die Präparate E_1 und E_2 (Abschn. 1), sowie deren isobare Entwässerungskurven (Abschn. 2).

4. Die Debyeogramme

sind unter Mithilfe von Z. HERRMANN und CH. SLONIM an einigen unserer Präparate aufgenommen worden.

Die Ergebnisse sind in der gleichen Weise wie früher²⁾ in der Fig. 3 wiedergegeben. Auf der Abszissenachse ist der Abstand ($= 1\text{ [cm]}$) der betreffenden

¹⁾ XVIII: G. F. HÜTTIG u. W. FRANKENSTEIN, Z. anorg. u. allg. Chem. 185 (1929), 406, 3. Absatz.

²⁾ Vgl. XVII: G. F. HÜTTIG und R. KASSLER, Z. anorg. u. allg. Chem. 184 (1929), 285.

Interferenzlinie vom Durchstoßpunkt des Primärstrahles aufgetragen. (Kupferstrahlung. — Durchmesser der Kamera = 77,6 mm. — Belichtungszeit = 4 Stunden. — Spannung = 30 000 Volt. — Stromstärke = 7 mA. — Stäbchendicke = 1 mm)¹⁾.

In der Fig. 3 sind die Debyeogramme wiedergegeben unter Nr. 1 bis 4 der Präparate A_1 , A_4 , A_5 und A_6 ; diese Präparate zeigen außer der allgemeinen Schwärzung keine oder nur schwach angedeutete, bezüglich ihrer Lage kaum feststellbare Interferenzen. — Als Nr. 5

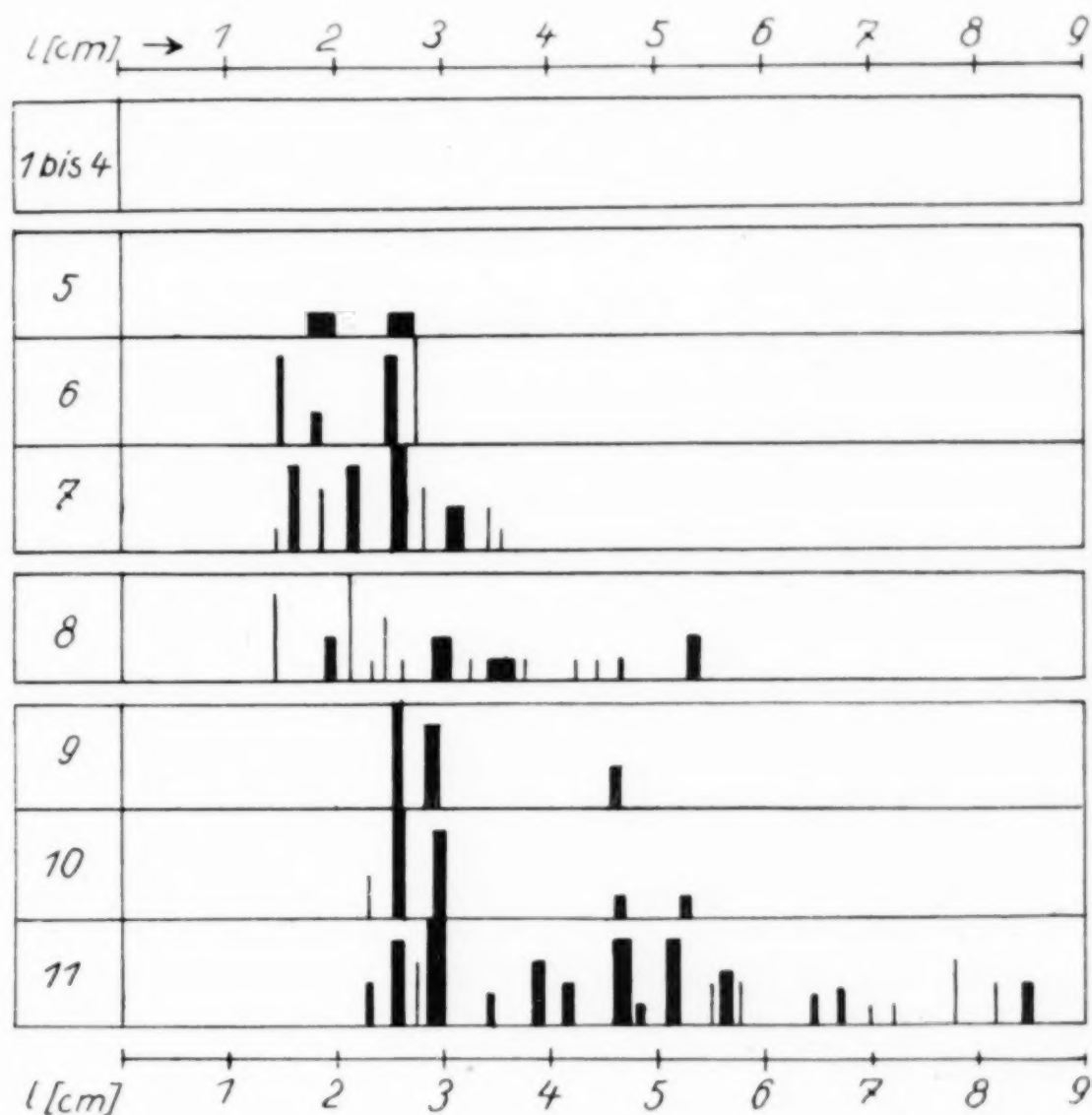


Fig. 3

ist das Röntgenbild des Präparates A_3 , welches nur zwei schwache, breite, verschwommene Streifen zeigt, als Nr. 6 dasjenige des im isobaren Abbau bis zu einer Zusammensetzung $\text{BeO} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ entwässerten Präparates A_2 mit wenigen schwachen aber scharfen Linien, und als Nr. 7 dasjenige des Präparates C_1 (= „instabiles kristallisiertes Berylliumhydroxyd“), welches viele scharfe, intensive Linien zeigt,

¹⁾ Die tabellierten Daten sind aufgenommen bei K. TOISCHER, Dissertation, Deutsche Technische Hochschule Prag, 1930.

wiedergegeben; noch zahlreicher sind die scharfen, intensiven Linien des Bildes Nr. 8, welches dem Präparat B_1 (= „kristallisiertes Berylliumhydroxyd“) entspricht. Als Nr. 9 ist das Bild des im Tensieudiometer bei einer maximalen Temperatur von 190° bis zu der Zusammensetzung $\text{BeO} \cdot 0,42\text{H}_2\text{O}$ entwässerten Präparates A_2 aufgenommen; es sind hier nur drei schwache Linien vorhanden, welche jedoch für das Berylliumoxyd charakteristisch sind. Nr. 10 entspricht dem im Tensieudiometer bei einer maximalen Temperatur von 325° bis zu einer Zusammensetzung $\text{BeO} \cdot 0,06\text{H}_2\text{O}$ entwässerten Präparat B_1 ; es waren hier insgesamt vier, für das Berylliumoxyd charakteristische Linien feststellbar. Schließlich zeigt das Bild Nr. 11 die durch zahlreiche intensive Linien ausgezeichnete Röntgencharakteristik eines durch Glühen von $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ entstandenen Berylliumoxydes.

5. Auswertung

Die in der Kälte oder bei Zimmertemperatur durch Fällung von Berylliumsalzen mit NH_4OH hergestellten frischen Berylliumoxydhydrate zeigen — im Gegensatz zu den frischen Fällungen der Oxydhydrate des Magnesiums und Calciums — keine Röntgeninterferenzen (Präparat A_1 in der Fig. 3)¹⁾; sie sind demnach definitionsgemäß amorph.

Das von uns untersuchte jüngste Präparat²⁾ (= A_1) hielt etwa 1,5 Moleküle H_2O pro 1 Mol BeO fester, als dies einem bloß adhäriertem

¹⁾ Übereinstimmende Beobachtungen sind bereits gemacht worden von H. FREUNDLICH, Kapillarchemie, 2. Aufl. (1922), 457; J. BÖHM u. H. NICLASSEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **132** (1924), 5; nach R. FRICKE u. Mitarbeiter, Koll.-Ztschr. **49** (1929), 233, erscheint auch ein aus einer Natriumberyllatlösung durch Verdünnen mit kaltem Wasser entstandenes Berylliumoxydhydrat röntgenographisch vollkommen amorph.

²⁾ Das jüngste, von R. FRICKE (l. c.) aus einer Natriumberyllatlösung hergestellte und auf seinen Entwässerungsverlauf untersuchte Präparat war etwas ärmer an fester gebundenem Wasser; es zeigte sich hier, daß sowohl nach der bei 55° als auch bei der bei 25° isotherm bis etwa zu einer Zusammensetzung $\text{BeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ vorgenommenen isothermen Entwässerung die Wiederbewässerung nicht streng reversibel durchführbar ist, wohingegen die dann nach der ersten Wiederbewässerung durchgeführten Ent- und Bewässerungen streng reversibel durchgeführt werden können. Man kann aus diesen Versuchen von R. FRICKE schließen, daß das ursprüngliche Präparat um etwa 2000 cal (pro Mol BeO) weniger Gesamtenergie besitzt, als das bis zu der Zusammensetzung $\text{BeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ führende Entwässerungsprodukt (neben der abgebauten Menge ungebundenen flüssigen Wassers) und daß bei einer neuerlichen Wiederbewässerung nur etwa die Hälfte der angegebenen Energiemenge exotherm abgegeben wird, hingegen die andere Hälfte bei der ersten Entwässerung von irreversibel verlaufenen Prozessen beansprucht wurde.

Wasser entsprechen würde. Das über die Zusammensetzung $\text{BeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ hinausgehende Wasser wird — ähnlich wie bei vielen anderen Systemen Metalloxyd/Wasser — kontinuierlich abgegeben.

Ist bei den jüngsten Präparaten (z. B. A_1) einmal die Entwässerung bis zu der Zusammensetzung $\text{BeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ fortgeschritten, so vollzieht sich — im Gegensatz zu allen bisher untersuchten Oxydhydraten, welche frei von Röntgeninterferenzen waren — die weitere isobare Entwässerung nicht mehr bei kontinuierlich steigender Temperatur, sondern es treten alle die Merkmale auf, die für das Vorhandensein zweier Phasen im Bodenkörper kennzeichnend sind. Es ist sehr wahrscheinlich, daß in diesem Falle bei der zu der Entwässerung erforderlichen Temperatur von etwa 170° tatsächlich keine, der Entwässerung unterliegende amorphe Substanz mehr vorliegt, sondern zumindest eine teilweise Kristallisation eingetreten ist, wie ja auch das bis zu der Zusammensetzung $\text{BeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ entwässerte Präparat A_2 wenige schwache aber scharfe Interferenzen zeigt¹⁾, und wie dies auch mit der Tatsache in Übereinstimmung steht, daß sich das kristallisierte $\text{Be}(\text{OH})_2$ z. B. B_1) in diesem Teil des Abbaues von dem Präparat A_1 nicht sehr wesentlich unterscheidet.

Ist einmal die Entwässerung bis etwa zu der Zusammensetzung $\text{BeO} \cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$ fortgeschritten, so liegt im Bodenkörper eine einzige Phase vor, die nun wiederum ihr Wasser kontinuierlich abgibt (Fig. 1). Das im Tensieudiometer bis zur Zusammensetzung $\text{BeO} \cdot 0,42\text{H}_2\text{O}$ entwässerte Präparat A_2 (Fig. 3, Reihe 9, vgl. hierzu auch das weiter fortgeschrittene Entwässerungsprodukt in Reihe 10) zeigt nicht mehr die Interferenzen eines Monohydrates, hingegen bereits die wichtigsten Linien des Oxydes. Wir haben es also hier mit der schon früher besprochenen Bildung²⁾ von „Hydro-Oxyden“ zu tun. Daß auch das vollständig kristallisierte Berylliumoxyd in seinem Gitter durch direkte Wasseraufnahme eine kleine aber deutliche Menge Wasser zu beherbergen vermag, zeigt das Präparat E_2 bzw. dessen Entwässerungskurve (Fig. 1b).

¹⁾ Mit dieser Entwässerungserscheinung allerdings ebensogut verträglich — aber aus den oben angegebenen Gründen so gut wie ausgeschlossen — wäre die Annahme, daß das bis zur Zusammensetzung $\text{BeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ abgebaute Präparat aus amorphen $\text{Be}(\text{OH})_2$ besteht, das sich dann weiter zu einer zweiten, wasserärmeren mit dem amorphen $\text{Be}(\text{OH})_2$ nicht mischbaren Phase abbaut; hierbei dürfte lediglich die Annahme, daß auch schon im amorphen Zustande vorwiegend $\text{Be}(\text{OH})_2$ -Moleküle gebildet sind, das Richtige treffen.

²⁾ XXIII: G. F. HÜTTIG u. A. ZÖRNER, Z. Elektrochem. **36** (1930), 264—265.

Läßt man ein frisch vorbereitetes Präparat lagern, so geht es hierbei selbst schon bei Zimmertemperatur, während einer im Laboratorium gut verfolgbaren Zeit allmählich in das „instabile kristallisierte Berylliumhydroxyd“ (entsprechend unserem Präparat C_1) über.¹⁾ Ein Bild über den Verlauf dieser Kristallisationsvorgänge geben die Röntgenaufnahmen (Fig. 3, Reihe 1—7) der Präparate A_3 , A_4 , A_5 und A_6 , welche unter verschiedenen Umständen aber stets bei Zimmertemperatur und ungefähr in der gleichen Zeit erhaltene Alterungszustände des Präparates A_1 sind. Man muß schließen, daß diejenigen Präparate, welche unter keiner Flüssigkeit lagern, hingegen aber einem Trocknungsmittel ausgesetzt sind, welches den über die Zusammensetzung $\text{BeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ hinausgehenden Wassergehalt zu entziehen trachten, rascher als die übrigen auf diesem Kristallisationswege fortschreiten. Ferner scheint das in dem Präparat verbliebene, über die Zusammensetzung $\text{BeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ hinausgehende Wasser bei der Alterung eher eine Verfestigung als eine Lockerung zu erfahren. Jedenfalls vollzieht sich die beobachtbare Zersetzung der fertig kristallisierten Monohydrate bei einer etwa um $10\text{--}20^\circ$ höher liegenden Temperatur als die Zersetzung der nicht kristallisierten oder nicht fertig kristallisierten Präparate.

Nach R. FRICKE ist das kristallisierte Monohydrat (unser Präparat C_1), in welches die durch Fällung von Berylliumsalzen mit NH_4OH amorph entstandenen Niederschläge übergehen, bei Zimmertemperatur nicht stabil; das unter diesen Umständen stabile Monohydrat entspricht unserem Präparat B_1 . Der Unterschied im Kristallgitter dieser beiden Präparate wird auch durch unsere Röntgenaufnahmen (Fig. 3, Reihe 7 und 8) bestätigt; ebenso verschieden hiervon ist das Gitter des Berylliumoxydes (Fig. 3, Reihe 11). Bei der isobaren Entwässerung erweist sich das Präparat B_1 etwas schwerer zersetzlich als das Präparat C_1 .

Die bei der Entwässerung zwischen $\text{BeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und etwa $\text{BeO} \cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$ bei einem Dampfdruck von $p_{\text{H}_2\text{O}} = 10$ mm gemessenen Zersetzungstemperaturen (die durchweg etwa zwischen 172° und 189° gemessen wurden), entsprechen trotz ihrer verhältnismäßig guten Reproduzierbarkeit aus folgenden Gründen keinen echten thermodynamischen Gleichgewichten: Die Einstellung hat viel mehr den Charakter einer scharfen diskontinuierlichen Verlangsamung der Druckzunahme, als den einer Einstellung auf eine Konstanz (Fig. 2). —

¹⁾ H. FREUNDLICH (l. c.); J. BÖHM u. H. NICLASSEN (l. c.); R. FRICKE (l. c.).

Die gemessenen Werte zeigen ferner gewisse Unterschiede, je nach dem Verhältnis zwischen der Größe des Raumes, in welchem der Dampf abdissoziiert wird und der Menge des Bodenkörpers (vgl. Abschn. 2 die diesbezüglichen an dem Präparat B_1 vorgenommenen Versuche). — Unter den Verhältnissen, unter welchen das Wasser abgegeben wurde, ist eine thermodynamisch reversible Wiederaufnahme des Wassers nicht durchführbar. Bei geglühtem Berylliumoxyd, das unter Wasser lagerte, konnte selbst bei Zimmertemperatur nur die Aufnahme sehr geringer Mengen Wasser festgestellt werden (Präparat E_1 , Fig. 1b); bei teilweise abgebauten Präparaten konnte gleichfalls nur bei Zimmertemperatur in einer Atmosphäre vom Partialdruck $p_{H_2O} = 10$ mm, die Wiederaufnahme einer merklichen Menge Wassers beobachtet werden, welche aber auch höchstens 0,1 Mol H_2O betrug und nicht bis zum Monohydrat führte. — Die sich auf Grund der thermochemischen Messungen von MATIGNON und MARCHAL¹⁾ ergebende Gleichung BeO (bei 1000° geglüht) + H_2O (flüssig) $\rightarrow Be(OH)_2 + 2950$ [cal] läßt die Schätzung zu, daß dieses thermochemisch untersuchte Monohydrat etwa bereits zwischen 30° und 40° einen Wasserdampfdruck von 10 mm besitzt.

Trotzdem müssen die von uns gemessenen Zersetzungsdrucke, welche den Zuständen mit zwei Phasen im Bodenkörper entsprechen, als charakteristische Konstanten des Systems angesehen werden. Sie entsprechen nicht den endgültigen Gleichgewichten, sondern etwa dem folgenden Vorgang: $BeO \cdot H_2O$ (krist.) $\rightarrow BeO$ (ideal amorph) + H_2O (dampf)²⁾.

Eine systematische Untersuchung über Vorgänge und Gleichgewichte dieser Art wird in der nächsten Zeit durch CH. SLONIM mitgeteilt werden.

6. Ergänzung der experimentellen Untersuchungen des Systems MgO/H_2O

In den von uns bereits veröffentlichten Untersuchungen über das System MgO/H_2O ³⁾ wurde gezeigt, daß ein Präparat (= Präparat A_5 [XVIII]), bestehend aus Magnesiumhydroxyd und einem mäßigen Überschuß von Wasser, in einem Bombenrohr während 4 Stunden auf 400° erhitzt, das ungefähr über die Zusammensetzung $MgO \cdot 0,5H_2O$ hinausgehende Wasser abspaltet. Da es uns wichtig erschien zu wissen, ob eine solche Abspaltung auch unter Verhältnissen stattfindet, bei denen das Magnesiumhydroxyd unter flüssigem Wasser liegt, wurde etwa 1 g

¹⁾ C. MATIGNON u. G. MARCHAL, Compt. rend. 181, 859.

²⁾ Bezügl. der thermodynamischen Grundlagen solcher Vorgänge vgl. XIII: G. F. HÜTTIG u. M. LEWINTER, Z. angew. Chem. 41 (1928), 1034, Abschn. 2.

³⁾ XVIII: G. F. HÜTTIG u. W. FRANKENSTEIN, Z. anorg. u. allg. Chem. 185 (1929), 403.

eines Präparates, das nach der von HÜTTIG und FRANKENSTEIN für das Präparat A_1 [XVIII] eingehaltenen Arbeitsvorschrift hergestellt wurde, mit 25 g H_2O versetzt und in einem Bombenrohr von etwa 180 cm³ Rauminhalt während 19 Stunden zwischen 105 bis 110° gehalten. Hierauf wurde das Präparat über 80%iger H_2SO_4 getrocknet, wobei es sich auf die Zusammensetzung $MgO \cdot 0,87 H_2O$ einstellte; die Entwässerung ist also weitergegangen als es einem Monohydrat entsprechen würde. — Die Charakteristik des in dem Präparate verbliebenen Wassers ist durch folgende n/t -Wertpaare der bei $p_{H_2O} = 10$ mm vorgenommenen isobaren Entwässerung gegeben: 0,67/320, 0,47/342, 0,33/etwa 375; diese letzteren Wertpaare entsprechen auch den sonst an den Magnesiumhydroxyden beobachteten Werten.

Prag, *Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 14. April 1930.

Über die Schrumpfkraft der Blattmetalle bei hoher Temperatur

VON IKUTARO SAWAI UND MORIO NISHIDA

Mit 10 Figuren im Text

Einleitung

Es ist wohl bekannt, daß die Blattmetalle bei hoher Temperatur durch ihre Oberflächenspannung zusammenschrumpfen. Die Werte dieser Spannung werden aber, soweit wir wissen, nur von SCHOTTKY angegeben.¹⁾ Die Kraft genau zu kennen, ist jedoch sowohl für die Theorie wie für die Praxis von Interesse. Darum stellten die Verfasser einige Versuche an, um diese Kraft zu messen, und teilen die Resultate im folgenden kurz mit.

I. Experimenteller Teil

A. Versuchsmaterial, Versuchsanordnung und Arbeitsmethode

Als Versuchsmaterialien wurden Blattgold und -silber benutzt. Das Blattgold war $7,7 \cdot 10^{-4}$ mm dick und bestand aus 98,02% Au und 1,97% Ag. Für das Blattsilber, das aus 99,56% Ag bestand, haben wir zwei Arten von der Stärke $6,3 \cdot 10^{-4}$ mm und $3,1 \cdot 10^{-4}$ mm benutzt. Blattgold wie Blattsilber waren durch Hämmern vorbereitet worden und bei beiden wurde röntgenographisch festgestellt, daß sie keine regelmäßige Mikrokristallorientierung hatten. Nachdem wir den Einfluß von verschiedenen Atmosphären auf die Schrumpfungsgeschwindigkeit der Blattmetalle vergleichend untersucht hatten, wählten wir die nach MOSER²⁾ gereinigte Stickstoffatmosphäre, die für unseren Fall am bequemsten ist. Die Versuchsanordnung ist in Fig. 1a schematisch dargestellt. Das Quarzrohr Q , das im Ofen O heizbar ist, hat einen Deckel C , der mit dem in Q bewegbaren Porzellanrohr P versehen ist. Dieses ist mit dem Gummirohr g und mit Quecksilber gedichtet. Am unteren Ende von P sind ein Haken H (Fig. 1a und b) aus Nichromdraht und eine

¹⁾ H. SCHOTTKY, Gött. Nachr. Math.-Physik. Klasse, 1912, S. 480.

²⁾ L. MOSER, Die Reindarstellung von Gasen, S. 78.

Scheibe aus Nickel befestigt, die zur Verminderung der Gasbewegung sehr nützlich ist. Der Stickstoff wird durch den Hahn h_1 eingeführt, damit er auch aus dem mit Vakuumöl gefüllten Glase l_1 ausgeblasen

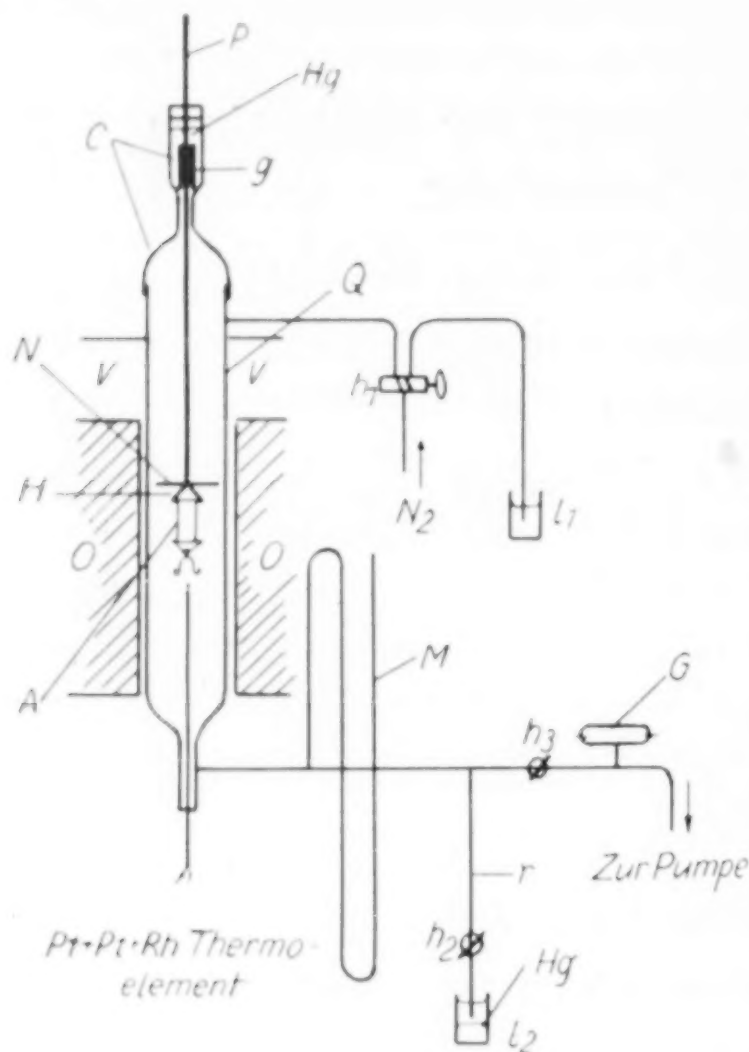


Fig. 1a

von Colophonium auf den zwei Nickelplatten, wie aus Fig. 1b ersichtlich ist, aufgeklebt. Die beiden Enden wurden vierfach und dann zweifach mit einem überstehenden einfachen Rest zugeklebt, um die Rißbildung während der Versuche zu verhindern.

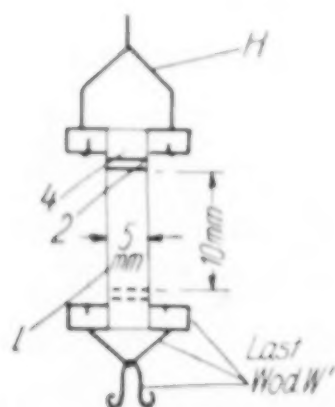


Fig. 1b

Die Dichtigkeit des Apparates war derart, daß, nachdem er zur Fluoreszenzbildung bei G evakuiert und h_1 und h_3 geschlossen worden waren, nach 24 Stunden kein Sinken der Quecksilbersäule des Manometers beobachtet wurde. Die Reinheit des Stickstoffs wurde stets durch die Glanzänderung eines polierten Kupferdrahtes bei 700° geprüft.

Die Beobachtung wurde so vorgenommen, daß ein reales Bild des mit monochromatischem Licht beleuchteten Probeendes im Mikroskop entstand, dessen Bewegung durch ein Okularmikro-

werden kann. Das untere Ende von Q ist mit einem Glasrohr, an dem das Manometer M , der Hahn h_3 und die GEISSLER'sche Röhre angebracht sind, mit der Pumpe verbunden. Ein Nebenrohr mit dem Hahn h_2 ist unten in ein mit Quecksilber und Vakuumöl gefülltes Glas l_2 eingetaucht. Es wird für den Gasaustritt benutzt. Sehr wichtig ist die Beseitigung aller Gase aus dem Blattmetall. Zu diesem Zweck ist der Vorraum V vorhanden, wo eine Temperatur von $300-400^\circ$ beibehalten werden kann.

Die Probe wurde mit einer 2%igen Alkohollösung

meter gemessen wurde, bei dem einem Skalenteil 0,07 mm entsprachen.

Nachdem die Probe in den Vorraum *V* gehängt worden war, wurde die Temperatur des Ofens erhöht. Als die Temperatur erreicht war, wurde der Apparat innerhalb von 30–60 Minuten bis zur Fluoreszenzbildung in *G* evakuiert. Nach dreimaligem wiederholten Evakuieren und Gaseinführen wurde h_3 geschlossen und h_2 geöffnet, um das Gas durch l_2 auszublasen. Unter der Konstanthaltung der Temperatur wurde h_1 geschlossen und das untere Ende des Rohres *r* etwas in das Quecksilber in l_2 hineingetaucht. Dann wurde die Probe mittels des Porzellanrohres *P* an einer bestimmten Stelle in *Q* aufgestellt. Die Versuchsdauer schwankte je nach der Geschwindigkeit der Längenänderung von 15 Minuten bis 2 Stunden.

B. Resultat

1. Schrumpfungsweise der Blattmetalle

In der Stickstoffatmosphäre schrumpfen das Blattgold und -silber nicht bis etwa 600°. Bei noch höherer Temperatur stellen

die Schrumpfungskurven verschiedene Figuren dar, von denen die drei typischen in Fig. 2 graphisch dargestellt sind. Nach einigen Minuten aber bewegen sich die Proben mit stets konstanter Geschwindigkeit (*a*—*b*). Um die Schrumpfungsgeschwindigkeit unter verschiedenen Bedingungen vergleichen zu können, haben wir die Zahlen,

die Schrumpfungskoeffizient genannt seien, $R = \frac{\Delta l}{L \times \Delta t}$

benutzt, wo Δl die Längenänderung während der Zeit Δt und *L* die Länge eines einseitigen Teiles der Blattmetalle (etwa 10 mm) bedeuten.

Zunächst wurden fünf kleine Kreise mit einem Durchmesser von etwa 0,2 mm in der Längsrichtung auf dem Blattmetall auf-

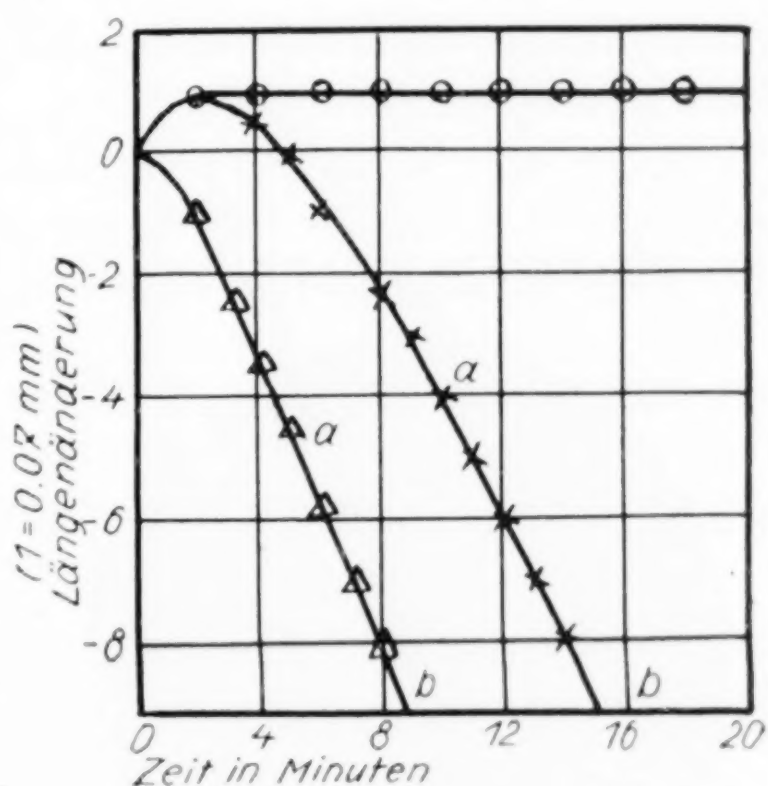


Fig. 2

- × Au, $7,7 \cdot 10^{-1}$ mm, 800°
- △ Ag, $6,3 \cdot 10^{-1}$ mm, 800°
- Ag, $3,1 \cdot 10^{-1}$ mm, 700°

gedrückt. Dann wurden die Zwischenräume vor und nach dem Versuche mit Komparator gemessen. Die Abstandsänderung durch die Schrumpfung ist mit drei Beispielen in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1.

Temp. in °C	Dicke in mm · 10 ⁴	Änderung des Abstands in % von oben					<i>R</i> ₁	<i>R</i> ₂
		1	2	3	4	5		
800 (Ag)	6,3	-1,7	-15,6	-31,0	-29,9	—	16,0	11,0
800 (Ag)	6,3	—	-13,3	-10,6	-11,9	0,0	9,6	10,3
800 (Au)	7,7	—	-6,5	-9,5	-6,8	—	10,7	9,0

*R*₁: Aus der Abstandsänderung berechnet.

*R*₂: Aus $R_1 = \frac{\Delta l}{L \Delta t}$ berechnet.

In der Tabelle gehören die Nummern 2—4 der einseitigen und 1 sowie 5 dem zusammengefalteten Teil der Probe an. In den letzten beiden Spalten sind die einerseits aus der Veränderung des Abstandes und andererseits die aus der Beobachtung berechneten Schrumpfungskoeffizienten miteinander verglichen. Aus diesen Zahlen kann man sehen, daß

1. für die Schrumpfung des einzelnen Teils der Probe keine Regelmäßigkeit festzustellen ist, und daß
2. die Schrumpfung an beiden Enden fast keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit ausübt.

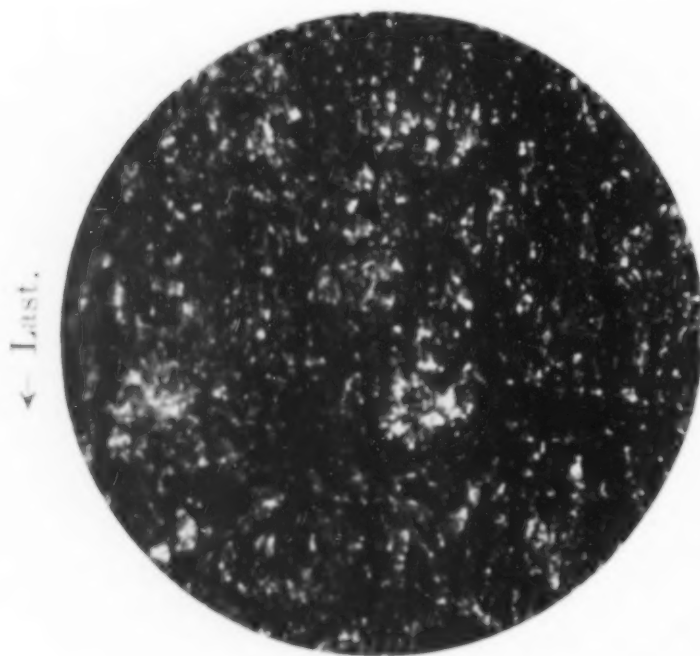


Fig. 3

Nach dem Versuche erwies sich die Probe betreffs ihres Aussehens fast unverändert. Nur wenn sie stark zusammengeschrumpft war, verlor sie ihren Glanz, und zwar konnte man mit dem Mikroskop, wie in Fig. 3 zu sehen ist, zahlreiche feine Falten beobachten. Einige Proben, die als Vertreter aller Typen betrachtet werden können, wurden röntgenographisch untersucht. Aus den Resultaten stellten wir fest, daß durch die Schrumpfung keine Änderung betreffs der Innenstrukturen stattgefunden hatte.

2. Beziehung zwischen der Temperatur und den Schrumpfkoeffizienten

Um die Beziehung zwischen der Temperatur und den Schrumpfkoeffizienten unter verschiedenen Lasten zu bestimmen, wurde die Probe mit verschiedenen Lasten belastet und ihre Schrumpfungsgeschwindigkeit bei konstanter Temperatur gemessen. Die Last wurde so gewählt, daß die Belastung, nach der Breite des Blattmetalls gerechnet, jedesmal um etwa 10 mg/mm zunahm.

Die Resultate werden im folgenden an zwei Figuren erläutert. In Fig. 4 werden die Beziehungen zwischen den Schrumpfkoeffizienten und der Last sowie der Temperatur mit drei Kurven wiedergegeben. Aus diesen Kurven kann man sogleich erkennen, daß die Probe bei niedriger Temperatur innerhalb der beiden äußersten Belastungsgrenzen keine Längenänderung der Probe eingegangen ist (Kurve 1). Diese Grenzen aber nähern sich nach und nach bei höherer Temperatur, bis sie bei über 750° zu etwa einem Punkt zusammenschmelzen (Kurve 2 und 3). Beim Schrumpfen der Blattmetalle wird die Geschwindigkeit der Schrumpfung stets größer mit abnehmender Last und mit erhöhter Temperatur. Ferner ist die Schrumpfungsgeschwindigkeit des dünnen Blattmetalls viel größer als die des stärkeren bei derselben Temperatur. Aber die zur Gleichgewichtshaltung benötigte Last ist, wie man aus Fig. 5 leicht erkennen kann, fast dieselbe. Das Gewicht der Last, bei dem bei der Probe

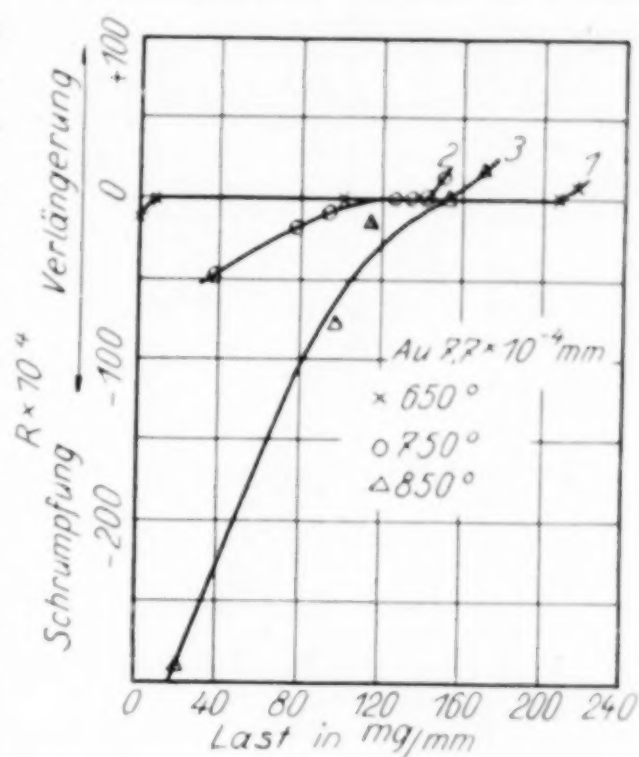


Fig. 4

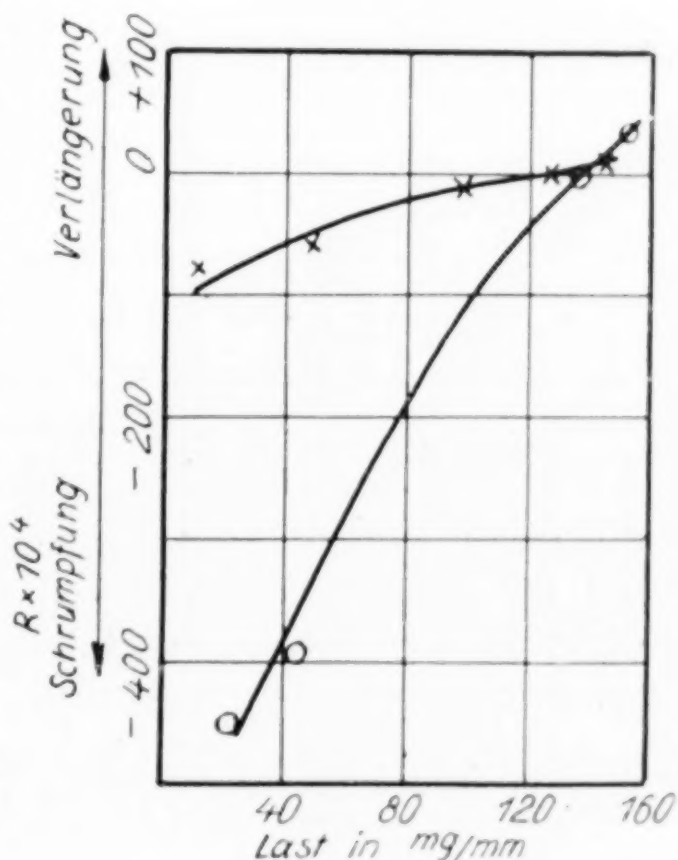


Fig. 5. Hg bei 800°

x $6.3 \cdot 10^{-1}$ mm o $3.1 \cdot 10^{-1}$ mm

das Gleichgewicht hergestellt ist, oder dessen Grenzwert, wurde bei verschiedener Temperatur bestimmt. Die Resultate sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Temperatur in °C	Last in mg/mm		
	Au $7,7 \cdot 10^{-4}$ mm	Ag $6,3 \cdot 10^{-4}$ mm	Ag $3,1 \cdot 10^{-4}$ mm
650	5,6	30,0	40,2
650	211,6	144,8	151,2
700	77,2	77,4	77,6
700	171,8	133,2	138,0
750	125,6	118,0	114,4
750	141,4	—	124,2
800	144,6	123,2	128,0
850	155,6	136,6*)	137,0*)

*) Graphisch interpoliert.

3. Berechnung der Schrumpfungskraft

Aus den Zahlen in Tabelle 2 kann man die Schrumpfungskraft der Blattmetalle leicht berechnen. Das Theoretische der Berechnung stellt sich dar wie folgt:

Zunächst wollen wir einen Teil des Blattmetalls (vgl. Fig. 61), dessen Dicke δ , dessen Breite r und dessen Länge l ist, betrachten.

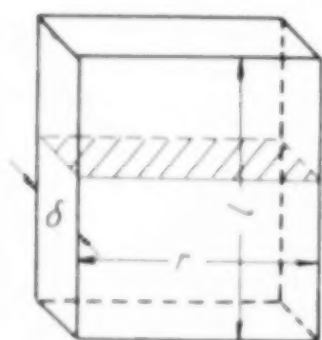


Fig. 6

Die Schrumpfungskraft wirkt sowohl in der Richtung l als auch in der Richtung r . Aber wenn wir den Endeffekt vernachlässigen, wirken beide Komponenten der Kraft senkrecht zueinander, so daß die eine Komponente keinen Einfluß auf die andere ausübt. Daraus ergibt sich, daß es für die Berechnung der Kraft genügt, wenn man eine Richtung betrachtet. Wenn das Blattmetall

mit der Last belastet wird, ist die äußere Kraft $W/\delta r$ in bezug auf die Flächeneinheit dieselbe. Die Schrumpfungskraft dagegen wirkt in der entgegengesetzten Richtung, und zwar beträgt ihr Wert $2\alpha/\delta$ pro Flächeneinheit, wobei α die Schrumpfungskraft bedeutet. Sei p die auf die Flächeneinheit bezogene innere Kraft, die wegen der Belastung im Blattmetall auftritt, so erhält man die Beziehung

$$p = \frac{2\alpha}{\delta} - \frac{W}{\delta r} \quad (1)$$

und zwar schrumpfen die Proben mit konstanter Geschwindigkeit, solange die Kraft p sich außerhalb der Fließgrenze des betreffenden

Metalls befindet. Bei noch größerer Belastung W' findet eine Verlängerung der Probe statt. In diesem Falle ergibt sich die Beziehung

$$p' = \frac{W'}{\delta r} - \frac{2\alpha}{\delta} \quad (2)$$

wo p' die pro Flächeneinheit bezogene Kraft ist. Während p oder p' innerhalb der Fließgrenzen liegen, befindet sich die Probe im Gleichgewicht mit der Belastung, und zwar ist an den beiden Grenzen

$$p = p'. \quad \text{Also } \alpha = \frac{W + W'}{4r}. \quad (3)$$

Die Werte W und W' sowie r kann man leicht bestimmen und damit die Schrumpfkraft α berechnen.

Tabelle 3

Temperatur in °C	Schrumpfkraft in mg/mm		
	Blattgold $7,7 \cdot 10^{-4}$ mm	Blattsilber $6,3 \cdot 10^{-4}$ mm $3,1 \cdot 10^{-4}$ mm	
650	54,3	43,7	47,9
700	61,0	52,7	53,7
750	66,8	59,0	59,7
800	72,3	61,6	64,0
850	77,8	68,3	68,5

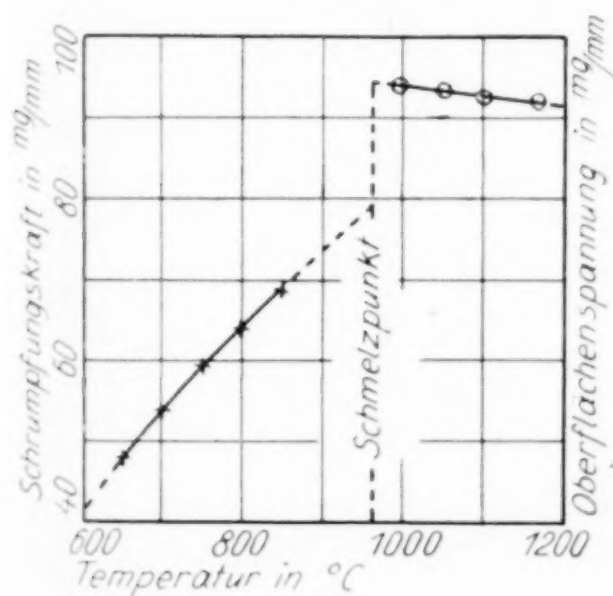


Fig. 7

○ Oberflächenspannung
geschmolzenen Silbers

× Schrumpfkraft des Blatt-
silbers ($3,1 \cdot 10^{-4}$ mm)

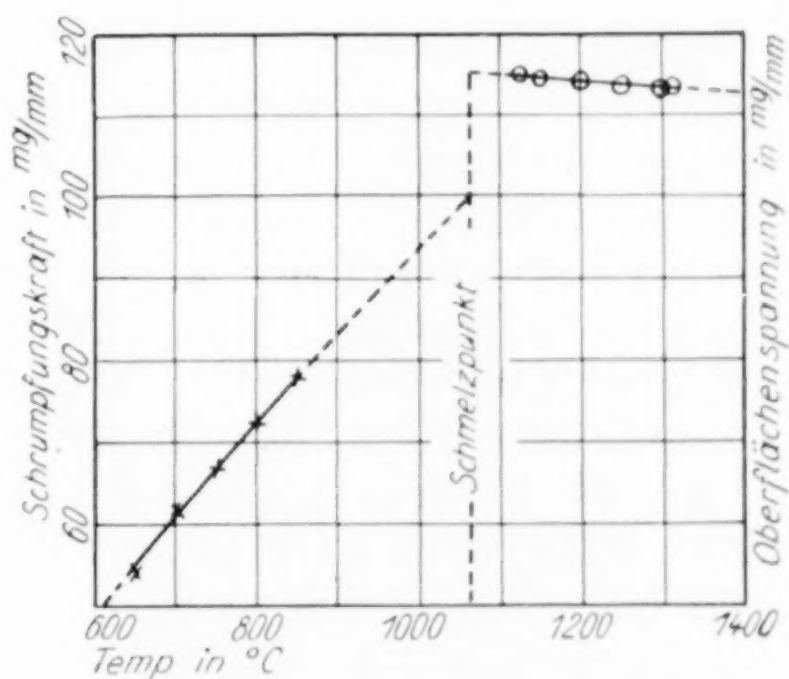


Fig. 8

○ Oberflächenspannung geschmolzenen Golds
× Schrumpfkraft des Blattgolds

Aus den Zahlen in Tabelle 2 haben wir die Werte α berechnet. Die Resultate sind in Tabelle 3 wiedergegeben. Es ist festgestellt, daß die Blattmetalle durch die Oberflächenspannung zusammenschrumpfen, darum muß die Schrumpfkraft jedenfalls in inniger Beziehung zur Oberflächenspannung stehen. In Figg. 7 und 8

werden die von KRAUSE und SAUERWALD¹⁾ gemessenen Werte der Oberflächenspannung sowie die von uns gemessenen Werte der Schrumpfungskraft zusammen in einer Zeichnung dargestellt. Aus den Kurven kann man leicht ersehen:

1. Die Werte der Schrumpfungskraft sind stets kleiner als die der Oberflächenspannung.
2. Die Schrumpfungskraft wird stets größer mit ansteigender Temperatur, auch wenn die Oberflächenspannung, wie in diesen Fällen, abnimmt.

Betreffs der Dicke des Blattmetalls haben wir festgestellt, daß die von uns benutzten zwei Arten fast dieselben Resultate ergaben.

II. Theoretischer Teil

Um die von uns erhaltenen Resultate theoretisch zu erklären, werden im folgenden einige Betrachtungen über den Mechanismus gegeben, nach dem die Schrumpfung der Blattmetalle sich vollzieht.

Im Kristall halten die Atome einander das Gleichgewicht, so daß sie um einen bestimmten Mittelpunkt im Gitter schwingen. An der Oberfläche des Kristalls, wo die Grenzschicht zweier Phasen (Gasphase und feste Phase) ist, müssen sich dagegen die Atome, wegen der einseitigen Anziehungskraft vom Inneren her, etwas anders als im Innern verhalten. Daraus kann man sofort schließen, daß an der Oberfläche des Kristalls das Gitter in einem etwas gespannten Zustand sein muß. Bei niedriger Temperatur ist jedoch die Änderung der Größe des Gitters so gering, daß die Spannung innerhalb des Abstandes einiger Atome verschwindet. Es ist schon festgestellt, daß der Kristall im allgemeinen der äußeren Kraft durch die nur kleine Änderung der Gittergröße widerstehen kann. Je höher die Temperatur wird, desto größer wird die Änderung der Gittergröße durch die Spannung, bis diese endlich sich sogar auf das Innere des Kristalls erstreckt. Erst in diesem Zustand erscheint die innere Kraft, die die Blattmetalle schrumpfen läßt, und zwar nimmt sie mit ansteigender Temperatur dauernd zu, ob nun die Spannung umgekehrt an der Oberfläche mit steigender Temperatur abnimmt oder zunimmt. Nach dieser Überlegung kann man leicht einsehen, daß die Schrumpfungskraft mit ansteigender Temperatur ständig größer wird.

Aus unseren Versuchen war ersichtlich, daß die Schrumpfungs-

¹⁾ W. KRAUSE u. F. SAUERWALD, Z. anorg. u. allg. Chem. **181** (1929), 353. (Die Zahlen, die in dyn/cm gegeben werden, wurden in mg/mm umgerechnet.)

kraft der beiden Arten des Blattsilbers fast dieselbe ist, und zwar, daß das dünnere Blattmetall einen etwas größeren Wert gibt. Wir können annehmen, daß die starke Neigung der Spannungsverteilung in ganz kleinem Abstand von der Oberfläche begrenzt ist, und zwar ist im Inneren des Blattmetalls die Neigung so gering, daß sie betreffs des Einflusses der Dicke fast dieselben Resultate gibt. Die geringe Verschiedenheit der Schrumpfkraft jedoch wird bei hoher Temperatur bei derselben Belastung den Geschwindigkeitsunterschied (vgl. Fig. 5) hervorrufen.¹⁾ Aus dieser Betrachtung heraus wird in Fig. 9 die Spannungsverteilung bei verschiedenen Temperaturen, wie sie vermutlich anzunehmen ist, dargestellt. Nach obigen Resultaten kann man wohl annehmen, daß es für ein Blattmetall von bestimmter Dicke einen bestimmten Temperaturgrad gibt, unter dem keine Schrumpfung stattfindet.

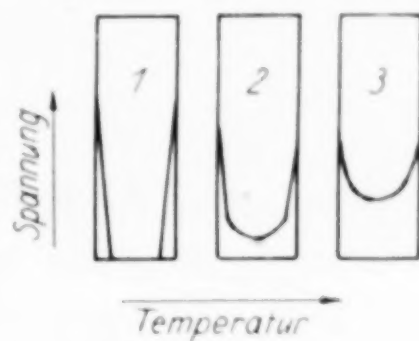


Fig. 9

1. Das Blattmetall schrumpft noch nicht
2. Es beginnt zu schrumpfen
3. Schrumpfkraft hat zugenommen

Zusammenfassung

1. Die Schrumpfungsgeschwindigkeit des mit verschiedener Last belasteten Blattgolds und Blattsilbers wurde bei verschiedenen Temperaturen gemessen.

2. Bei niedriger Temperatur befindet sich das Blattmetall selbst bei der verschiedensten Belastung im Gleichgewicht.

3. Die Schrumpfkraft wurde bestimmt, und zwar wurde festgestellt, daß sie mit der Temperatur ständig zunimmt.

4. Durch einige theoretische Betrachtungen über den Mechanismus der Schrumpfkraft wurde dargetan, wodurch deren Auftreten zu erklären ist.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. M. CHIKASHIGE für seine lebhaften Anregungen zu obigen Untersuchungen unseren herzlichsten Dank auszusprechen.

¹⁾ Über diesen Punkt wird in einer nächsten Mitteilung noch eingehend berichtet.

Kyoto (Japan).

Bei der Redaktion eingegangen am 17. März 1930.

Neue Verbindungen und Reaktionen aus der Nitroprussidreihe

VON RICHARD BRUNNER

Die sechs Cyangruppen des gelben bzw. roten Blutlaugensalzes sind koordinativ an das Eisen, welches als Zentralatom fungiert, gebunden. Es hat sich gezeigt, daß eine dieser Cyangruppen durch andere Atomgruppen ersetzbar ist; man erhält so die Pentacyanverbindungen (Prusso- und Prussiverbindungen). An Stelle des sechsten Cyanrestes können als Neutralteile NO, H₂O, CO, NH₃, als negative Gruppen AsO₂', SO₃'', NO₂' eintreten. Die bekannteste Pentacyanverbindung ist das Nitroprussidnatrium Na₂[Fe^{III}(CN)₅NO] (Prussinitrososodium), aus welchem A. K. HOFMANN zahlreiche andere Pentacyanverbindungen hergestellt hat. Das Prussinitrososodium wurde zu diesem Zweck durch Alkalien in das Prussonitritnatrium Na₄[Fe(CN)₅NO₂] übergeführt und mit reduzierenden Stoffen behandelt, wobei die Nitritgruppe reduziert und aus dem Komplex entfernt wurde. An die so freigewordene sechste Koordinationsstelle tritt dann Wasser (das Prussoaquonatrium bildend) oder bei Gegenwart von z. B. Natriumarsenit oder Natriumsulfit die AsO₂-Gruppe bzw. SO₃-Gruppe. Als solche Reduktionsmittel wurden z. B. Hydroxylaminchlorhydrat, Phenylhydrazin, Natriumarsenit, Natriumsulfit u. dgl. verwendet. Die einzelnen koordinativ gebundenen Gruppen können sich auch gegenseitig aus dem Komplex verdrängen. Durch Oxydationsmittel werden die Prussoverbindungen in die Prussiverbindungen übergeführt; ein Beispiel hierfür ist die Oxydation des gelben Prussoaquonatriums durch Essigsäure und Natriumnitrit in das blauviolette Prussiaaquonatrium.

Zweck der nachstehend besprochenen Arbeit war es, ähnliche Verbindungen sowie Komplexe, die mehrere Cyangruppen ersetzt enthalten, aufzusuchen bzw. mehrkernige Verbindungen herzustellen.

Gibt man zu einer alkalischen Lösung von Natriumsulfit oder Natriumarsenit etwas festes Nitroprussidnatrium, so findet eine rasche Auflösung desselben unter Rotfärbung statt, während sich das Nitroprussidnatrium in Alkalien nur unter Gelbfärbung löst. Diese Farb-

veränderung deutet auf eine chemische Reaktion, welche auch tatsächlich stattfindet. Es wurde nun eine alkalische Natriumformiatlösung mit Nitroprussidnatrium versetzt in der Hoffnung, daß hier eine ähnliche Reaktion stattfindet wie in obigen Fällen, zumal das Natriumformiat ein Reduktionsmittel ist und außerdem die Möglichkeit besteht, daß an die Stelle des NO_2 der Formiatrest eintritt. Augenscheinlich konnte man nun beim Auflösen des Nitroprussidnatriums in der alkalischen Natriumformiatlösung keine Reaktion erkennen: es wurden 20 g Nitroprussidnatrium und 10 g Natriumhydroxyd in 100 cm³ Wasser gelöst und hierzu etwa 20 g Natriumformiat gegeben. Die Lösung wurde 6 Tage stehengelassen und hierauf mit Alkohol ein dunkelbraunes Öl abgeschieden, welches nach Auflösen in Wasser und nochmaliger Fällung mit Alkohol im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure Kristalle entstehen ließ, die sich in Wasser mit gelber Farbe lösten. Diese wäßrige Lösung gab Reaktionen, die auf die Anwesenheit von Prussonitritnatrium (Blutrotfärbung mit Natriumsulfid) und Prussoaquonatrium (Violett färbung mit Natriumnitrit und Essigsäure) deuteten. Das Prussoaquonatrium dürfte sich höchstwahrscheinlich durch Hydrolyse des Prussonitritnatriums gebildet haben. Aber selbst wenn die Prussoaquoverbindung ihr Entstehen der Reduktionswirkung des Natriumformiats verdankt, war dieselbe eine äußerst langsame. Es wurde daher versucht, die Reduktionswirkung des Natriumformiats durch die des Formaldehyds zu unterstützen. 15 g Nitroprussidnatrium, 10 g Natriumhydroxyd und 20 g Natriumformiat wurden in möglichst wenig Wasser gelöst und mit einer 40%igen Formaldehydlösung (Formalin des Handels) versetzt. Die gelbe Lösung färbte sich durch den Formaldehydzusatz rasch dunkelbraun und nach etwa 12 Stunden schieden sich aus der eisgekühlten Lösung rotgelbe, oft büschelförmig aggregierte Nadeln aus. Diese Kristalle lösten sich im Wasser mit gelber Farbe; Kupfersulfat gab eine rotbraune Fällung; Natriumnitrit und Essigsäure erzeugten keine Violett färbung mehr, ein Zeichen für die Abwesenheit der Prussoaquoverbindung. Durch Natriumsulfid wurde die Lösung wider Erwarten blutrot gefärbt. Es zeigte sich ferner, daß auch bei Zugabe der Formaldehydlösung allein zur alkalischen Nitroprussidnatriumlösung, also bei Abwesenheit von Natriumformiat, dieselbe dunkelbraune Färbung und das Ausfallen der rotgelben Kristalle eintrat. Daß man es bei der rotgelben Verbindung nicht etwa mit Prussonitritnatrium zu tun hatte, zeigte folgende Reaktion: die neue Verbindung gab sowohl in neutraler, als auch in saurer Lösung mit Kupfer-

sulfat einen rotbraunen Niederschlag, während doch die saure Lösung des Prussonitritnatriums durch den Übergang in die Prussiverbindung mit Kupfersulfat einen grünlichen Niederschlag gibt. Zur Darstellung der rotgelben Verbindung wurden im weiteren 30 g Nitroprussidnatrium und 20 g Natriumhydroxyd in 120 cm³ Wasser gelöst und zur eisgekühlten Lösung 160 cm³ 40%ige Formaldehydlösung zugefügt. Die klare dunkelbraune Lösung wurde nun unter Eiskühlung etwa 12 Stunden stehengelassen. Oft begann schon kurze Zeit nach dem Formalinzusatz das Ausfallen der Kristalle. Die nach 12 Stunden ausgeschiedenen rotgelben Nadeln wurden abgenutscht, wiederholt mit absolutem Alkohol gewaschen und hierauf trocken gesaugt. Es wurden so bei 12stündigem Stehen etwa 25 g dieser Verbindung erhalten. Die qualitativen Reaktionen seien kurz angeführt: Kupfersulfat gab in neutraler und saurer Lösung einen rotbraunen Niederschlag, Eisenchlorid eine blaue Fällung; Natriumsulfid färbte die gelbe, wäßrige Lösung dunkelblutrot; Hydroxylaminchlorhydrat gab beim Erwärmen der alkalischen Lösung der neuen Verbindung eine deutliche Rotfärbung. Die Kristalle waren in 40%igem Formalin schwer löslich, in Alkohol oder Methylalkohol unlöslich. Ihre Kristallgestalt erwies sich als monoklin. Da die Reaktion mit Natriumsulfid auf eine etwaige Beimischung von Prussonitritnatrium schließen ließ, wurde die Substanz in Wasser gelöst, mit Alkohol gefällt und dieser Prozeß mehrmals wiederholt. Bei dem Umkristallisieren schieden sich aus der Lösung äußerst feine lichtgelbe Nadelchen aus, die sich längere Zeit in der Flüssigkeit schwebend erhielten, während sich gleich nach der Alkoholzugabe der Boden des Reagenzglases mit der rotgelben Kristallmasse belegte. Die lichtgelben Nadelchen gaben nach wiederholtem Umkristallisieren mit Natriumsulfid nur eine sehr schwache Rotfärbung. Der C-Gehalt dieser Verbindung erwies sich stets bedeutend höher als der der rotgelben Stammsubstanz. Übereinstimmende Resultate wurden jedoch nicht erhalten. Die quantitative Analyse wurde nun an den zuerst ausgefallenen rotgelben, mit Alkohol gewaschenen Kristallen ausgeführt. Im Nachstehenden seien die Resultate der an verschiedenen Proben durchgeführten Analysenwerte wiedergegeben:

C	13,37	13,32	12,95	13,20
(H = Ges.-H)	(4,32)	(3,97)	(3,82)	(4,00)
N	16,77	16,70	16,50	16,77
Na	—	18,00	18,20	18,60
Fe	11,47	11,60	11,88	12,00
H ₂ O	34,20	34,50	34,27	34,56
		94,12	93,80	95,13

Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt wurde durch Verbrennung der mit Bleichromat innigst gemischten Substanz in mit gekörntem Bleichromat gefüllten Rohr bestimmt. Der Stickstoffgehalt wurde nach DUMAS in geschlossenem Rohr, gleichfalls unter Ersatz des Kupferoxydes durch Bleichromat, bestimmt. Zur Natrium- und Eisenbestimmung wurde die Substanz in einer Platinschale mit konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlossen. Der Wassergehalt wurde durch Trocknen der Substanz bei 105° C bis zur Gewichtskonstanz gefunden. Die hinreichend gut übereinstimmenden Analysenwerte ließen einen Zweifel an der Reinheit der Substanz nicht aufkommen und wurden die obigen Werte als Grundlage für die Aufstellung der Konstitutionsformel verwendet. Entsprechend obigen Resultaten entfallen auf 6 Atome N rund 5½ Atome C, 4 Atome Na, 1 Atom Fe und 9½ Moleküle Wasser. Die auf 100% fehlenden 5–6% können nur von Sauerstoff bzw. Wasserstoff herrühren. Einem Wert von 5,6% würden 1,5 Atome Sauerstoff entsprechend 6 Atomen Stickstoff zukommen.

Unter dem Mikroskop erscheinen die rotgelben Kristalle homogen und vollkommen durchsichtig, wurden aber nach Befeuchten mit Wasser sofort undurchsichtig. Schon mit freiem Auge konnte das Trübwerden der befeuchteten Kristalle beobachtet werden. Prussonitritnatriumkristalle blieben hingegen im Trockenen und im mit Wasser befeuchteten Zustand klar und durchsichtig. Die Trübung der Kristalle der neuen Verbindung deutete auf eine Zersetzung durch das Wasser.

Die wäßrige Lösung der Substanz reagierte deutlich alkalisch. Durch die Titration mit n/10-Salzsäure und Phenolphthalein als Indikator wurde gefunden, daß der Neutralpunkt dann erreicht erschien, wenn der vierte Teil des vorhandenen Natriums durch Salzsäure entfernt wurde. Beim Prussonitritnatrium trat Neutralität erst ein, wenn die Hälfte des Natriums durch Salzsäure neutralisiert wurde. Letzteres läßt sich auch leicht erklären, wenn man das Gleichgewicht $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} + 2\text{NaOH}$ ins Auge faßt. Bemerkenswert erscheint, daß in beiden Fällen der Titration mit n/10-Salzsäure der Neutralisationspunkt gegen Ende der Titration äußerst langsam erreicht wurde.

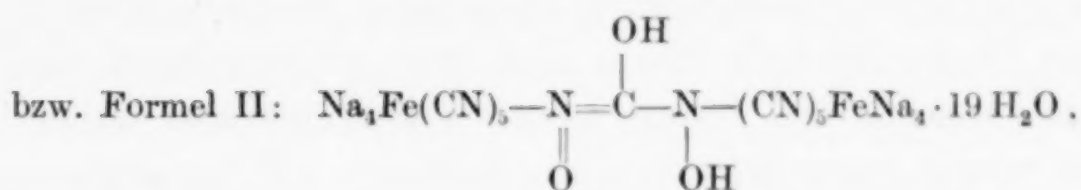
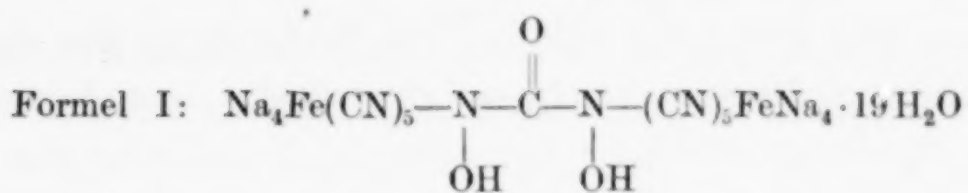
Zur Aufklärung dieser scheinbar verwickelten Verhältnisse wurden 13 g unserer rotgelben Verbindung in Wasser gelöst, mit Salzsäure neutralisiert und mit Alkohol gefällt. Aus der wäßrigen Lösung

schieden sich hierdurch äußerst feine, glänzende, hellgelbe Nadelchen aus; sie wurden abfiltriert und wiederholt mit absolutem Alkohol gewaschen. Die Ausbeute betrug 5,8 g. Die wäßrige Lösung der lichtgelben Verbindung gab mit Natriumsulfid keine Rotfärbung mehr; mit Kupfersulfat entstand in neutraler und saurer Lösung eine rotbraune Fällung. Die Resultate der quantitativen Analyse seien nachstehend angegeben:

Gefundene Werte:				Berechnete Werte für $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
C	15,00	14,96	15,05	15,45
N	17,20	17,30	17,20	18,02
Na	19,00	18,80	19,03	19,74
Fe	12,50	—	12,40	12,02
H ₂ O	35,34	35,06	36,00	34,77
	99,04		99,68	100,00

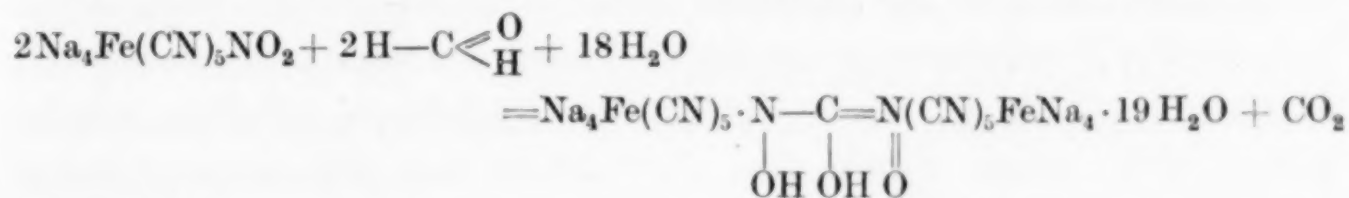
Aus diesen Resultaten folgt ein Verhältnis von rund 6 Atomen Kohlenstoff, 4 Atomen Natrium, 1 Atom Eisen und 9 Mole Wasser auf 6 Atome Stickstoff. Wie auch aus den Werten für $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ folgt, entspricht unsere Verbindung dieser Formel. Die Substanz löste sich in Wasser meist nicht vollkommen klar und es schied sich etwas Eisenhydroxyd ab, wodurch sich auch der stets etwas zu hoch gefundene Eisenwert und zum Teil auch die zu niedrig gefundenen Werte für Kohlenstoff, Stickstoff und Natrium erklären lassen. Die wäßrige Lösung wurde mit Kupfersulfat gefällt und das Filtrat mit Silbernitrat in der salpetersauren Lösung auf Chlor geprüft. Es zeigte sich nur eine geringe Trübung; diese Chlorspuren rühren von geringen Mengen NaCl her, welche sich bei der Neutralisation der rotgelben Verbindung mit Salzsäure gebildet und sich beim darauffolgenden Fällen mit Alkohol der lichtgelben Substanz spurenweise beigemischt hatten. Die lichtgelben Nadelchen zeigten alle Reaktionen von $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, nur ergab sich beim Fällen mit einer Lösung von Chlorkalcium und Chlorkalium kein Niederschlag von $\text{CaK}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$. Das alkoholische Filtrat der Hexacyanverbindung war von lichtroter Farbe und schied beim Eindampfen rubinrote Kristalle aus, die sich durch ihr Aussehen und ihre qualitativen Reaktionen als Nitroprussidnatrium zu erkennen gaben.

Die rotgelben Kristalle wurden also durch das Wasser und unter Mitwirkung der Salzsäure in Nitroprussidnatrium und eine hellgelbe Verbindung von der Zusammensetzung $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ zerlegt. Die Bildungsweise der rotgelben Verbindung, die Analysenwerte sowie die Reaktionen deuten auf folgende Konstitutionsformeln:

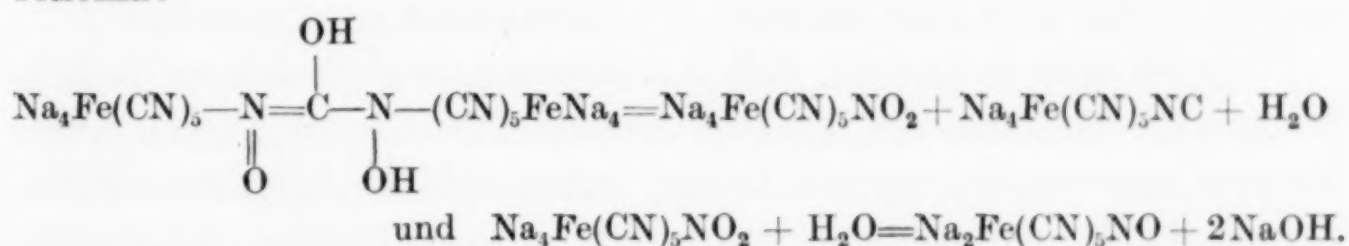


Nach Formel I wäre eine Carbonylgruppe im Molekül; da aber die Substanz keine Reaktionen auf dieselbe zeigte, so scheint wohl die unsymmetrische Konstitutionsformel II eher zuzutreffen.

Für die Bildung dieser Verbindung gilt die Gleichung



Die Zerlegung durch Wasser (Hydrolyse) folgt folgendem Reaktionsschema:



Durch die Salzsäure wird die Natronlauge (entsprechend dem 4. Teil des Natriums der Verbindung) entfernt und somit die Hydrolyse vollständig nach der Seite der einkernigen Verbindungen gedrängt.

Ein Versuch, aus Nitroprussidnatrium und Natriumferrocyanid, welches aus Ferrocyanwasserstoffsäure und Natronlauge hergestellt wurde, bzw. aus Nitroprussidnatrium und der hellgelben Verbindung (Prussoisonitrilnatrium) in alkalischer Lösung die rotgelbe, doppelkernige Verbindung herzustellen, mißlang. Es handelt sich daher auch sicher um kein Doppelsalz der beiden einkernigen Komponenten. Daß im Molekül der wasserfreien Verbindung tatsächlich 2 Wasserstoffatome vorhanden sind, geht außer dem Entstehungs- und Reaktionsmechanismus auch aus den bei der Verbrennung der entwässerten Substanz erhaltenen Werten hervor: 0,26% H gegenüber 0,31% Wasserstoff der theoretischen Formel.

In obiger Gleichung wurde für die lichtgelbe Verbindung die Formel $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NC}$, wodurch diese Verbindung als ein Prussoisonitrilnatrium aufgefaßt werden muß, angegeben; hierdurch soll nur die direkte Bindung des Stickstoffes der Isocyangruppe an das Zentral-

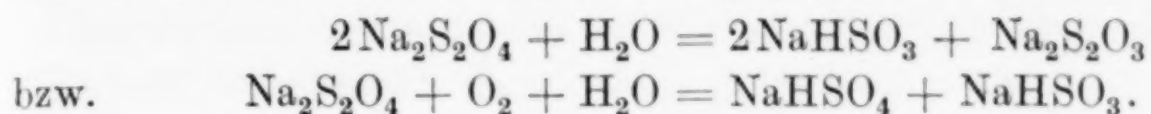
atom Eisen, was durch die Bildung der Verbindung aus der doppelkernigen Stammsubstanz gerechtfertigt erscheint, angedeutet werden. Über das Bindungsverhältnis der anderen 5 Cyangruppen mit dem Eisen sei hierdurch jedoch nichts ausgesagt. Es ist wahrscheinlich, daß unser Prussoisonitrilnatrium eine dem gewöhnlichen Natriumferrocyanid, welches aus Ferrocyanwasserstoffsäure und Natronlauge hergestellt wurde, isomere Verbindung darstellt. Die Ferrocyanwasserstoffsäure wurde aus dem gelben Blutlaugensalz des Handels durch Behandlung mit Salzsäure und Ausäthern hergestellt. Als Unterschied der beiden Isomeren konnte bis jetzt die Fällbarkeit bzw. Nichtfällbarkeit mit einer Lösung von Chlorcalcium und Chlorkalium festgestellt werden. Es sei noch erwähnt, daß das auf obige Weise hergestellte Ferrocyanannatrium durch Fällen der wäßrigen Lösung mit Alkohol ebenfalls in feinen, hellgelben Nadelchen erhalten wurde, welche sich jedoch durch ihre Fällbarkeit mit der konzentrierten Lösung von $\text{CaCl}_2 + \text{KCl}$ von unserer Isonitrilverbindung scharf unterscheidet. Auf solche Isomerien in der Reihe der Blutlaugensalze wurde in der Literatur wiederholt hingewiesen.

Es sei noch mitgeteilt, daß bei einzelnen der erhaltenen Verbindungen die Methode der direkten Sauerstoffbestimmung nach STREBINGER angewendet wurde. Leider ließen sich die hiermit erzielten Resultate, da es sich um komplizierte stickstoffhaltige Substanzen handelte, schwerlich verwenden. Die nach dieser Methode zur Oxydation in der schwefelsauren Lösung mit Kaliumjodat verbrauchte Sauerstoffmenge ergibt beim Nitroprussidnatrium 6,4 (6,6, 6,6) Atome Sauerstoff pro 1 Mol. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ verbrauchte pro Mol 6,7 (6,3, 7,7, 7,1), die Isonitrilverbindung pro Mol 7,7 (8,8) Atome Sauerstoff. Die doppelkernige Verbindung hatte einen Sauerstoffverbrauch von 13 (12,8, 12,7, 14, 14) Atome pro Mol. Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf Parallelbestimmungen. Der durchschnittlich etwas höhere Sauerstoffbedarf des Prussoisonitrilnatriums gegenüber dem gelben Blutlaugensalz könnte auf die Anwesenheit des fünfwertigen Stickstoffes in der Isonitrilgruppe zurückzuführen sein, da dieser höchstwahrscheinlich leichter zu Salpetersäure oxydiert wird als der dreiwertige Stickstoff der Cyangruppe.

Einwirkung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ auf die alkalische Nitroprussidnatriumlösung

Die bei Zugabe von Nitroprussidnatrium zu einer alkalischen Lösung von Natriumhyposulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) auftretende Rotfärbung ließ eine chemische Reaktion vermuten. Aus der roten Lösung wurde mit

Alkohol ein rotbraunes Öl ausgeschieden, welches zu einer verfilzten Kristallnadelmasse erstarrte. Die nadelförmigen Kristalle wurden in Wasser gelöst, mit Alkohol gefällt und hierauf der Analyse unterworfen. Es ergab sich ein Schwefelgehalt von 6,2%, wodurch sich die Substanz im Einklang mit den qualitativen Reaktionen als Prusso-sulfitnatrium (5,9% Schwefel) zu erkennen gab. Daß sich nur die Sulfitverbindung und nicht die Hyposulfitverbindung bildet, läßt sich durch die Umwandlung des $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in NaHSO_3 erklären:



Einwirkung von $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ auf die alkalische Lösung von Prussoaquonatrium

Der Versuch aus Prussoaquonatrium mit Natriumoxalat eine Oxalatoverbindung herzustellen, die eine Tetracyanverbindung darstellen würde, mißlang.

Einwirkung von NaCN bzw. NaCNS auf Prussoaquonatrium

Wenn man zu einer Lösung von Prussoaquonatrium bzw. zu einer mit Hydroxylaminchlorhydrat reduzierten Lösung von Prussonitritnatrium Kaliumcyanid gibt, so erfolgt ein Austausch des Neutralteiles Wasser gegen den Cyanrest. Diese Substitution geht verhältnismäßig rasch vor sich. So zeigte eine mit Cyankalium versetzte Lösung von Prussoaquonatrium zwar noch gleich nach dem KCN -Zusatz die Reaktion auf die Prussoverbindung (Blauviolett-färbung mit NaNO_2 und Essigsäure), aber schon nach einiger Zeit zeigte das Ausbleiben dieser Reaktion die Abwesenheit der Aquoverbindung an.

Zur Herstellung der Hexacyanverbindung wurden 10 g Nitroprussidnatrium mit 5 g Soda in 50 cm³ Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit etwa 6 g Hydroxylaminchlorhydrat reduziert. Nach etwa 2stündigem Stehen der reduzierten Lösung wurde mit 30 g Cyannatrium versetzt und unter Eiskühlung stehengelassen. Nach einiger Zeit schied sich aus der Lösung eine pulverige bis fein kristallinische gelbe Masse aus, welche nach dem Abfiltrieren und oftmaligem Waschen mit Alkohol der Analyse unterworfen wurde. Die quantitative Analyse bestätigte die Gegenwart der Hexacyanverbindung. Der Wassergehalt war etwas höher als er der Verbindung $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ entspricht (36% gegen 34,8%). Die qualitativen Reaktionen waren die des Natriumferrocyanids; nur zeigte die Substanz mit einer Lösung von Chlorkalium und Chlorkalium auch nach längerem Stehen nur eine geringe Trübung, die erst allmählich eine geringe Menge von

Niederschlag absetzte. Es dürfte sich auch hier um eine dem gewöhnlichen Natriumferrocyanid isomere Verbindung handeln.

Es wurde nun versucht, die Substitution des koordinativ gebundenen Wassers in der Aquoverbindung durch den Rhodanorest vorzunehmen. Zu diesem Zweck wurde wie folgt verfahren: 20 g Nitroprussidnatrium und 10 g Soda wurden in 80 cm³ H₂O aufgelöst und die Lösung wieder unter Eiskühlung mit etwa 7 g NH₂OH·HCl reduziert und mit 60–80 g Natriumrhodanid versetzt und in der Kälte stengelassen. Ebenso wie bei der Substitutionsreaktion des Cyannatriums zeigte die Lösung gleich nach Zugabe des Rhodanids noch die Reaktion auf die Aquoverbindung; ganz im Gegensatz zu der erstgenannten Reaktion blieb diese Reaktion weiter bestehen; selbst nach 6tägigem Stehen färbte sich die Lösung beim Versetzen mit Essigsäure und Natriumnitrit noch ebenso blauviolett wie am Beginn. Aus der klaren Lösung schied sich innerhalb 3–6 Tagen eine pulverförmige bis fein kristallinische gelbe Masse aus, die öfters mit etwas größeren, honiggelben Kristallen vermenget war. Die Kristallmasse wurde abfiltriert und zur Entfernung von Rhodannatrium des öfteren mit Alkohol gewaschen. Die Kristalle lösten sich mit gelber Farbe im Wasser und diese Lösung gab mit Kupfersulfat einen braunen Niederschlag; Natriumsulfid gab keine Farbreaktion. Die quantitative Analyse wurde an der pulverigen Masse und an den größeren Kristallen ausgeführt und zeigte innerhalb der Fehlergrenzen Übereinstimmung. Der Schwefelgehalt schwankte allerdings bei den verschiedensten, auf obige Weise erhaltenen Substanzen in weiten Grenzen (0,5–3% S). Eine mit den größeren honiggelben Kristallen ausgeführte quantitative Analyse ergab folgende Werte:

C	14,87%
N	17,1 „
Na	19,4 „
Fe	12,6 „
H ₂ O	34,0 „
S	1,23 „
	<hr/> 99,2 %

Die gelbe, wäßrige Lösung zeigte keine Reaktion auf die Prussoaquoverbindung; CaCl₂ + KCl-Lösung gab keine Fällung.

Obige Analyse beweist die Anwesenheit einer schwefelhaltigen Verbindung, die jedenfalls mit Na₄Fe(CN)₆ oder vielleicht mit Na₄[Fe(CN)₅NC] vermenget ist. Der wechselnde Schwefelgehalt dürfte auf einen mehr oder weniger größeren Gehalt an Rhodanoverbindung zurückzuführen sein. Die koordinative Bindung des CNS-Restes am

Eisen in der Prussorhodanoverbindung $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CNS}]$ dürfte eine Lockerung des Schwefelatoms am Cyan zur Folge haben, wodurch die bei obiger Reaktion höchstwahrscheinlich eingetretene Abspaltung des Schwefelatoms aus der Rhodanoverbindung und die dadurch bedingte Anwesenheit der Hexacyanverbindung erklärt erscheint. Das Schwefelatom dürfte hierbei Reaktionen eingehen, in deren Verlauf Sulfation auftritt, da die Lösung nach Entfernung der Komplexverbindungen mit CuCl_2 deutlich die Sulfatreaktion mit BaCl_2 zeigt. Über ähnliche Reaktionen der Körper der Nitroprussidreihe mit NaCNS wird in einer Folgearbeit berichtet werden.

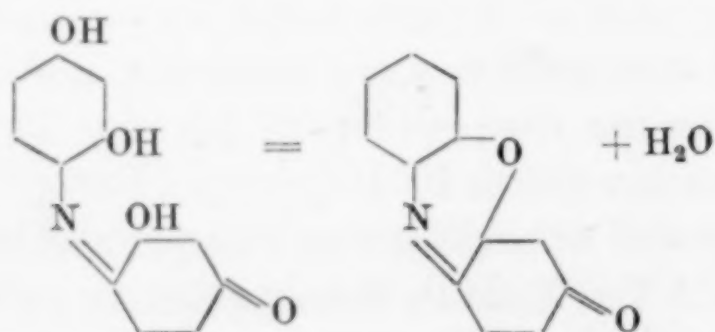
Zum Vergleich der mit einer Lösung von $\text{CaCl}_2 + \text{KCl}$ entstehenden Trübungen bzw. Fällungen wurden gleiche Mengen der in Betracht kommenden, 6 Cyangruppen besitzenden Verbindungen in gleicher Konzentration mit derselben Menge des Fällungsmittels versetzt. So wurden stets 1 g in 8 cm³ Wasser gelöst und mit 3 cm³ einer konzentrierten Lösung von $\text{CaCl}_2 + \text{KCl}$ versetzt. Bei dem aus Ferrocyanwasserstoffsäure und Natronlauge hergestellten Ferrocyan-natrium tritt die Fällung sofort ein und es setzt sich in kurzer Zeit eine große Menge weißen Niederschlages ab; bei der aus NaCN und der Aquoverbindung hergestellten Hexacyanverbindung zeigte sich nur eine geringe Trübung, die erst allmählich einen geringen Niederschlag absetzte, während bei der Prussoisonitrilverbindung und der mit NaCNS aus der Aquoverbindung hergestellten Komplexverbindung weder eine Trübung noch eine Fällung zu bemerken war.

Einwirkung von Polyoxybenzolen auf die alkalische Lösung von Nitroprussidnatrium

Im weiteren wurde versucht, an Stelle des bei der Darstellung des Doppelkernkomplexes verwendeten Formaldehyds ein anderes organisches Reduktions- bzw. Substitutionsmittel zu verwenden; als solches wurde Resorzin gewählt. Gibt man zu einer alkalischen Resorzinlösung etwas Nitroprussidnatrium, so löst sich das letztere unter blau bis blaugrüner Färbung auf. Zur Erzielung der blauen Farbe ist eine bestimmte KOH -Menge notwendig: eine Resorzinlösung gibt ohne KOH mit Nitroprussidnatrium keine Blaufärbung der Lösung; wendet man eine zu stark alkalische Lösung von Resorzin an, so erhält man nur eine gelbbraune Lösung. Der blaue Farbton wird ebenfalls durch weiteren KOH -Zusatz in Rotbraun umgewandelt. Zur Darstellung der sich bildenden Komplexverbindungen wurden 3 Teile Resorzin, 1 Teil KOH in Wasser gelöst und etwas festes Nitroprussidnatrium zugegeben. Die entstehende blaue Lösung wurde nach

einigen Minuten mit Alkohol versetzt, wobei sich ein blauschwarzer Körper ausschied. Seine blaue wäßrige Lösung gab mit Kupfersulfat einen braunen Niederschlag, Natriumsulfid verursachte keine Farbveränderung. Eine größere Menge dieser Substanz wurde in Wasser gelöst und neuerdings mit Alkohol gefällt und dies noch einmal wiederholt. Die so erhaltene olivgrüne Substanz löste sich in Wasser mit gelbgrüner Farbe und gab mit NaNO_2 und Essigsäure starke Violettfärbung, was auf die Anwesenheit von Prussoaquonatrium deutete. Es wäre allerdings, wenn es auch von vornherein unwahrscheinlich schien, möglich gewesen, daß an Stelle des reduzierten NO sich Resorzin in den Komplex einlagert bzw. sich eine doppelkernige, durch einen Benzolring verbundene Komplexverbindung bildet. Die quantitative Analyse der zuerst erhaltenen blauen Substanz ergab Werte, die nicht miteinander übereinstimmten, aber den Eintritt von Resorzin in den Komplex als unmöglich erscheinen ließen. Es handelt sich jedenfalls in den durch Alkohol gefällten Substanzen um Gemische von durch Resorzin aus dem Nitroprussidnatrium durch Reduktion erzeugten Prussoaquoverbindung und indophenolartigen Körpern, welche letztere aus dem Resorzin und dem Stickstoff des durch das Resorzin reduzierten NO-Restes des Nitroprussidnatriums entstanden sein dürften.

Löst man Resorzin in Ammoniak und gibt hierzu ein Körnchen Nitroprussidnatrium, so färbt sich die Lösung sofort tiefblau. Diese Blaufärbung geht beim Stehen über in Blaugrün, hierauf in Olivgrün und kehrt über Braunrot wieder zum olivgrünen Farbton zurück, der allmählich einem tiefblaugrünen, verbleibenden Endton Platz macht. Das Ammoniak und eventuell das Resorzin reduzieren und entfernen die NO-Gruppe aus dem Prussidkomplex, an dessen Stelle sich NH_3 bzw. H_2O setzt. Der Stickstoff der NO-Gruppe liefert das Bindeglied zweier Resorzinreste unter Bildung eines indophenolartigen Körpers. Ein eventueller Wasseraustritt aus den zwei benachbarten OH-Gruppen unter Bildung eines Oxazinringes dürfte die Farbveränderung ins Braunrote erklären.

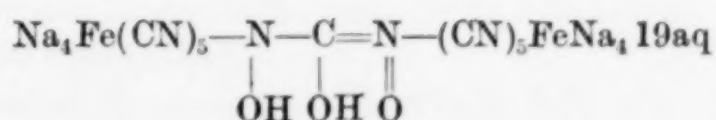


Lagert sich an diese Verbindung noch ein Stickstoff mit einem Resorzinrest an, so dürfte die Farbveränderung über Olivgrün in Blaugrün die Folge sein. Diese Farbveränderung von Blau über Braunrot in Blaugrün wurde an einer Lösung von 1,5 g Nitroprussidnatrium und 1,1 g Resorzin (also im ungefähren Molverhältnis 1:2) in 10 cm³ 20%igen Ammoniak besonders schön beobachtet. Die angegebene Farbumwandlung in den endgültigen blaugrünen Farbton dauerte 1—2 Tage.

Auch in alkalischer Lösung wurden ähnliche Farbveränderungen beobachtet. Zu diesem Zwecke wurden 1,5 g Nitroprussidnatrium und 1,1 g Resorzin in 20 cm³ Wasser gelöst und tropfenweise mit Kalilauge versetzt. Anfänglich färbte sich die rote Lösung dunkler und zeigte eine schmutzig gelbgrüne Farbe, die bei weiterem KOH-zusatz in Blau überging. Bei Erreichung dieses blauen Farbtones wurde der Laugezusatz eingestellt und die Farbveränderung beobachtet, die von Blau über Olivgrün wieder in Blaugrün überging. Bei Anwendung von Soda an Stelle der Kalilauge ergeben sich die gleichen Farbreaktionen. Im Gegensatz zum Resorzin geben Hydrochinon und Brenzkatechin weder in ammoniakalischer noch in alkalischer Lösung Farbenreaktionen mit dem Nitroprussidnatrium. Resorzin läßt sich auf diese Weise neben Brenzkatechin und Hydrochinon nachweisen, indem man in die ammoniakalische Lösung ein Körnchen Nitroprussidnatrium wirft. Bei Anwesenheit von nur wenig Resorzin bilden sich über dem roten Nitroprussidkristall blaue bis blaugüne Farbzonen. Bei Gegenwart größerer Mengen von Hydrochinon wirkt allerdings die Braunfärbung der Lösung störend. Metaphenylen-diaminchlorhydrat zeigte mit Nitroprussidnatrium in ammoniakalischer Lösung keine Farbreaktion. Phlorogluzin gibt in ammoniakalischer Lösung mit einem Körnchen Nitroprussidnatrium eine intensiv rotgelbe Färbung. Pyrogallol gab, auf diese Weise behandelt, keine Farbreaktion, soweit sich dies wegen der rasch eintretenden Dunkelbraunfärbung der ammoniakalischen Lösung feststellen ließ.

Zusammenfassung!

1. Durch Einwirkung von Formalaldehyd auf eine alkalische Lösung von Nitroprussidnatrium wurde eine neue Verbindung von der Formel



hergestellt.

2. Die Hydrolyse der wäßrigen Lösung obiger Verbindung liefert Prussonitritnatrium $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]$ und eine neue Verbindung, welche höchstwahrscheinlich ein Isonitrilprussonatrium $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NC}]$ darstellt. Die Hydrolyse wird durch HCl vollständig nach der Seite $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NC}]$ und $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})\text{NO}]$ gedrängt.

3. Die neue Isonitrilverbindung unterscheidet sich von der isomeren Hexacyanverbindung $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ durch die Nichtfällbarkeit ihrer konzentrierten Lösung mit einer konzentrierten Lösung von $\text{CaCl}_2 + \text{KCl}$.

4. Durch Einwirkung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ auf die alkalische Lösung von $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ wurde das Prussosulfitnatrium $\text{Na}_5[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SO}_3]$ erhalten.

5. Der Versuch der Herstellung einer Tetracyanverbindung durch Einwirkung von Natriumoxalat auf Prussoaquonatrium mißlang.

6. Durch Einwirkung von NaCNS auf Prussoaquonatrium $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]$ wurde ein gelber Körper erhalten, welcher ein Gemisch von $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CNS}]$ und $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ darstellt.

7. Es wurde eine Reihe von Farbreaktionen bei der Einwirkung von Polyoxybenzolen auf Nitroprussidnatrium in alkalischer bzw. ammoniakalischer Lösung beobachtet. Die z. B. durch Resorzin hervorgerufenen Blau- bzw. Braunrotfärbungen entstehen durch die Bildung indophenolartiger Körper.

Wien, *Laboratorium für anorganische Chemie an der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 15. April 1930.

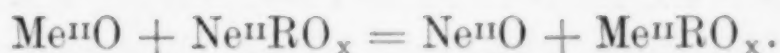
Reaktionen im festen Zustande bei höheren Temperaturen

VI. Mitteilung¹⁾

Säureplatzwechsel bei einigen Wolframaten und Molybdaten

VON WILHELM JANDER

Erhitzt man ein Oxyd mit einem Salz einer sauerstoffhaltigen Säure, so kann von geeigneten Temperaturen an das Säureanhydrit im festen Zustande zu dem Oxyd überspringen, wenn die Bildungswärme aus Metalloxyd und Säureanhydrit bei dem zu bildenden neuen Salz größer ist als bei dem ursprünglichen. Solche Reaktionen von Typ



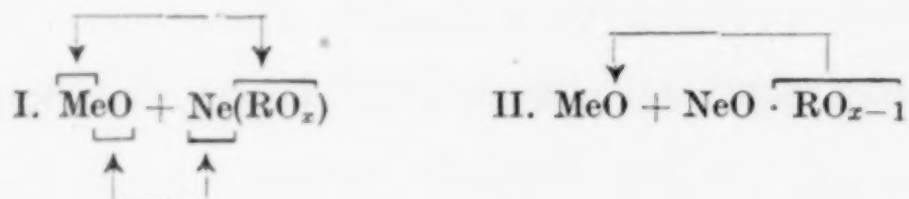
(Me und Ne = Metalle, R = säurebildendes Element) sind besonders von I. A. HEDVALL²⁾ eingehend an Carbonaten, Sulfaten und Phosphaten untersucht. Er hat sie Säureplatzwechsel genannt. Daß Wolframate und Molybdate ähnliche Erscheinungen geben, war vor auszusehen. Uns kam es auch weniger auf die einfache Feststellung an, welche Systeme in Reaktion treten können und von welchen Temperaturen an sie merklich zu reagieren beginnen, sondern vielmehr wie der Mechanismus der Reaktion ist. Wir hatten ja in den früheren Mitteilungen³⁾ über die Reaktionskinetik die Anschauung vertreten, daß die Reaktionen im festen Zustande durch die Diffusion der Komponenten durch das Reaktionsprodukt bedingt sind. Die Untersuchungen waren stets an Verbindungsbildung durchgeführt worden. Dieser Fragenkomplex soll hier weiter behandelt werden. Denn es war gerade beim Säureplatzwechsel zu erwarten, daß sie uns weiteren Einblick gewähren könnten. Weiter war zu erwarten, daß sie auch Aufschluß über den inneren Aufbau der hier behandelten Wolframate und Molybdate bei den angewandten Temperaturen geben würden. Schon I. A. HEDVALL hat die bemerkenswerte Anschauung

¹⁾ V. Mitteilung, Z. anorg. u. allg. Chem. 190 (1930), 65.

²⁾ I. A. HEDVALL, Z. anorg. u. allg. Chem. 122 (1922), 181; 128 (1923), 1; 135 (1924), 49; 140 (1924), 243.

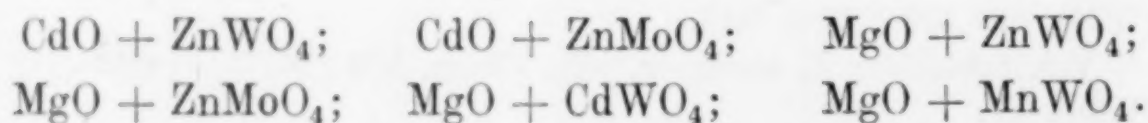
³⁾ Vgl. besonders Z. anorg. u. allg. Chem. 163 (1927), 1; 166 (1927), 31; 174 (1928), 11.

vertreten und zu stützen versucht, daß der Säureplatzwechsel nicht als doppelte Umsetzung vor sich geht, sondern daß das Säureanhydrit von dem einen Oxyd zum anderen hinüberspringt. Danach soll also nicht das Sauerstoffion des freien Oxyds mit dem Säurerest seinen Platz vertauschen, wie es schematisch unter I angedeutet ist, sondern die Substanzen reagieren nach II:



I. A. HEDVALL glaubt das besonders damit beweisen zu können, daß bei den Erdalkalioxyden, mit denen er meist gearbeitet hat, bei den Temperaturen, bei denen sie mit Salzen reagieren, Metall und Sauerstoff noch außerordentlich fest im Krystallgitter gebunden sind und von einem evtl. inneren Platzwechsel erst bei wesentlich höheren Temperaturen die Rede sein kann. Diese Vorstellung hat sehr viel für sich. Sie zwingt einen aber bei ihrer Annahme zu Folgerungen, die mit manchen Anschauungen, die man aus der Chemie der wäßrigen Lösungen und aus röntgenographischen Untersuchungen der Krystalle bei gewöhnlicher Temperatur gewonnen hat, bis jetzt im Widerspruch stehen. Es ist deshalb notwendig, sie an möglichst einfachen Systemen zu untersuchen, die keinerlei Komplikationen irgendwelcher Art, sei es Auftreten einer Schmelze, sei es Abdissoziierung des flüchtigen Säureanhydrits, zeigen. Es wurden deshalb die Erdalkalioxyde nicht mit in den Kreis der Betrachtungen gezogen, da sie bekanntermaßen sehr leicht Wasser anziehen, und man nie recht weiß, ob die untersuchten Reaktionen echte Umsetzungen im festen Zustande sind oder nicht. Am besten schienen uns Wolframate und Molybdate zweiwertiger Schwermetalle und des Magnesiums geeignet, besonders da das Säureanhydrit bei diesen nicht oder nur kaum bei den anzuwendenden Temperaturen flüchtig ist, und man deshalb niemals von einer Umsetzung über den Gasraum sprechen kann. Auch die Darstellung der normalen Verbindungen, mit denen hier zu arbeiten war, stieß auf keine besondere Schwierigkeit.

Zur Untersuchung gelangte der Säureplatzwechsel bei folgenden Reaktionen:



Das Ausgangsmaterial

Die Wolframate und Molybdate, die hier zur Verwendung gelangten, sollten auch zu anderen physikalisch-chemischen Messungen dienen¹⁾, wobei es darauf ankam, sie vollkommen frei von anderen Beimengungen, besonders Elektrolyten, zu erhalten. Ihre Bereitung geschah deshalb folgendermaßen: Reinstes WO_3 bzw. MoO_3 wurde in verdünntem Ammoniak gelöst, der größte Teil des überschüssigen NH_3 weggekocht, die Lösung mit Essigsäure neutralisiert, äquivalente Mengen der betreffenden reinsten Metallsalze (Chloride oder Nitrate) in der Siedehitze zugefügt und mit Essigsäure schwach angesäuert. Der feinkörnige Niederschlag wurde dann mehrmals mit heißem Wasser dekantiert, auf einer Glasfilternutsche abgesaugt, mit heißem Wasser gründlich gewaschen, getrocknet und geglüht. Bei diesem Verfahren entstehen die normalen Wolframate und Molybdate von Zink, Cadmium und Mangan, frei von irgendwelchen Verunreinigungen. An letzterem war nur ein Überschuß der einen oder anderen Komponente zu erwarten. Wie aber die nachstehenden Analysen zeigen, war das höchstens spurenweise der Fall:

Substanz	Proz. gefunden		Proz. theor.
ZnWO_4	ZnO	26,7	26,0
	WO_3	73,5	74,0
ZnMoO_4	ZnO	—	36,1
	MoO_3	63,8	63,9
CdWO_4	CdO	35,5	35,6
	WO_3	64,0	64,4
MnWO_4	MnO	23,7	23,4
	WO_3	76,2	76,6

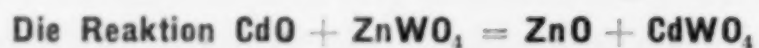
Zur Analyse wurden ZnWO_4 und CdWO_4 durch Abrauchen mit konzentrierter HCl zersetzt, mehrfach zur Trockne eingedampft und mit HCl wieder aufgenommen, von dem unlöslich gewordenen WO_3 abfiltriert und dieses und die Metalle nach den üblichen Methoden bestimmt. ZnMoO_4 wurde in HCl gelöst, die Molybdänsäure mit Bleiamalgam reduziert und mit KMnO_4 titriert.²⁾ Die Bestimmung des MnWO_4 geschah durch Aufschluß mit Na_2CO_3 , mehrfaches Abrauchen mit HCl , Abfiltrieren des WO_3 und Titration des Mn mit KMnO_4 .

ZnWO_4 , ZnMoO_4 , CdWO_4 sehen rein weiß aus. MnWO_4 besitzt einen Stich ins Gelbliche. Beim Erhitzen auf 1000° bleiben sie gewichts-

¹⁾ Eine spätere Mitteilung wird darüber Näheres bringen.

²⁾ KOLTHOFF, Maßanalyse II (1928), 310.

konstant, ein Zeichen, daß keine Zersetzung und Verflüchtigung des Säureanhydrits stattgefunden hat.



Vorversuche ergaben, daß diese Reaktion von links nach rechts verläuft. Zwar ergab die Erhitzungskurve eines molaren Gemisches von CdO und ZnWO₄ bis zu 700° keinerlei Andeutung, aber das Reaktionsprodukt war im Gegensatz zur braunen Farbe des Ausgangsmaterials fast ganz weiß geworden. Außerdem zeigte es sich, daß in dem Gemisch vor dem Erhitzen fast alles CdO leicht durch ammonacetathaltige Essigsäure herausgelöst werden konnte, während nach dem Erhitzen das nicht mehr der Fall war. Der Rückstand enthielt nach dem Behandeln mit Essigsäure beim unerhitzten Teil nur Spuren von Cd, beim erhitzten dagegen sehr viel.

Zur Untersuchung über den Mechanismus dieser Reaktion wurden Pastillen von CdO und ZnWO₄ gepreßt, geglüht und geschliffen. Dann wurde eine Pastille von CdO auf eine von ZnWO₄ gelegt und in einem kleinen elektrischen Ofen 3 Tage auf 950° erhitzt. Zum besseren Zusammenhalt lagen die beiden Pastillen zwischen zwei Tonplättchen und wurden durch ein Gewicht ganz leicht zusammengepreßt. Nach dem Versuch beobachtete man stets folgendes: Die CdO-Pastille ließ sich leicht von der Wolframatschicht abtrennen. Auf der letzteren befand sich eine dünne Schicht von etwa 0,5 mm Dicke, die durch Klopfen abblätterte. Sie sah auf der Seite, die dem CdO zugekehrt war, bräunlich aus, auf der anderen fast reinweiß. (Diese soll mit Mittelschicht bezeichnet werden.) Die Analyse der drei Schichten ergab:

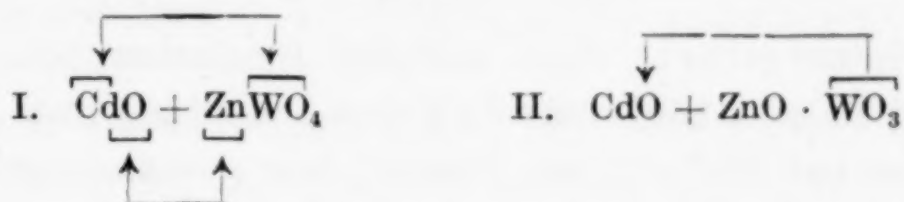
CdO-Schicht: reines CdO·WO₃ und ZnO nicht nachweisbar.

Mittelschicht: In verdünnter HCl verschwindet sehr schnell die braune Farbe; die Blättchen werden zuerst weiß, dann gelb. Vorhanden war viel WO₃, viel CdO (frei und gebunden), verhältnismäßig wenig ZnO.

Wolframatschicht: Von dieser wurden von der Seite, der dem CdO zugekehrt war, Schichten von etwa 0,2 mm Dicke abgekratzt. Außer ZnO und WO₃ war in der obersten sehr viel, in der zweiten mittel, in der dritten sehr wenig CdO nachzuweisen. Die Wolframatschicht sah reinweiß aus.

Aus diesen Befunden geht hervor, daß an der Berührungsfläche der beiden Pastillen sich zunächst eine dünne Schicht CdWO₄ + ZnO gebildet hat. Durch diese Schicht muß in der Hauptsache CdO wandern

können. Das geht aus der Farbe der Mittelschicht hervor. Das hindurchgewanderte CdO reißt dann WO_3 vom ZnWO_4 an sich. Weiter muß aber auch im gebildeten CdWO_4 das Cadmium (ob als Cd-Ion oder als CdO läßt sich hier nicht entscheiden) beweglich sein und mit Zink des ZnWO_4 seinen Platz vertauschen können. Denn sonst hätte es nicht so weit in der völlig weißen Wolframatschicht nachgewiesen werden können. Wie die eigentliche Reaktion vor sich geht, ob als doppelte Umsetzung (Schema I) oder Säureplatzwechsel (Schema II) läßt sich nicht einwandfrei entscheiden. Wir möchten aus Analogiegründen das spätere Schema II vorziehen.



Die Reaktion $\text{CdO} + \text{ZnMoO}_4 = \text{CdMoO}_4 + \text{ZnO}$

Auf der Erhitzungskurve eines molaren Gemenges von CdO und ZnMoO_4 läßt sich keine Andeutung einer Reaktion erkennen. Das Reaktionsprodukt ist aber nach dem Erhitzen auf 800° fast reinweiß geworden, während das Ausgangsmaterial vom anwesenden CdO eine bräunliche Farbe besaß.

Erhitzt man in der gleichen Weise wie beim vorigen System zwei Pastillen von CdO und ZnMoO_4 3 Tage auf 850° , so resultieren auch hier drei voneinander verschieden aussehende Schichten:

1. Die braune CdO-Schicht. Sie enthielt, nachdem sie von der Mittelschicht, 2, gründlich befreit war, außer CdO noch geringe Mengen von MoO_3 .

2. Eine weiße, bröcklige Mittelschicht. An der CdO-Seite hatte sie einen Stich ins Bräunliche. Sie haftete beim Auseinandernehmen der Pastillen an der Molybdatschicht und ließ sich leicht durch Abkratzen von dieser trennen. Dabei wurde so verfahren, daß zuerst das bräunlich aussehende Produkt entfernt wurde, damit nur die reinweiß aussehende Masse zur Analyse gelangte. Sie enthielt CdO, ZnO und MoO_3 .

3. In der Molybdatschicht konnte, nachdem die Mittelschicht gründlich entfernt war, außer ZnO und MoO_3 stets etwas CdO nachgewiesen werden.

Aus diesen Versuchen lesen wir zunächst ein ganz ähnliches Resultat wie bei dem System CdO – ZnWO_4 ab. Durch die gebildete Zwischenschicht muß in der Hauptsache CdO wandern können. Das

geht daraus hervor, daß in ihr freies CdO nachgewiesen werden konnte. Es muß aber auch zu gleicher Zeit MoO₃ beweglich sein, da es in der CdO-Schicht gefunden wurde. Die einfachste Vorstellung dabei wäre, daß das MoO₃ von dem gebildeten CdWO₄ zu freiem CdO überspringt. Ob man dieses Überspringen, wie auch die Reaktion $\text{CdO} + \text{ZnMoO}_4$ als doppelte Umsetzung oder als Säureplatzwechsel zu bewerten hat, läßt sich auch hier nicht entscheiden, da man über die Beweglichkeit von Sauerstoffionen im CdO noch wenig Aussagen machen kann.

Die Reaktion $\text{MgO} + \text{ZnWO}_4 = \text{MgWO}_4 + \text{ZnO}$

Die Erhitzungskurve eines molaren Gemisches von MgO und ZnWO₄ zeigt bei etwa 550° eine sehr kleine Andeutung eines Reaktionsbeginns. Das auf 750° erhitzte Produkt war zusammengebacken; in ammonacetathaltiger Essigsäure löste sich sehr viel Zn, während das unerhitzte Gemisch nur Spuren von Zn an das gleiche Lösungsmittel abgab. Es ist also Reaktion im festen Zustande von links nach rechts eingetreten.

Einen näheren Einblick über den Mechanismus dieser Reaktion ergab das Erhitzen zweier Pastillen von MgO und ZnWO₄, wobei die Versuchstemperatur 850° und die Dauer des Versuchs 2 Tage betrug. Dieser Versuch wurde oft wiederholt, wobei sich stets immer das gleiche ergab. Nach dem Abkühlen ließen sich die beiden Pastillen leicht voneinander trennen. Dabei zeigte es sich, daß die äußere Struktur von beiden völlig erhalten geblieben war. Eine Mittelschicht war also nicht wie bei den vorigen Systemen äußerlich zu erkennen. Daß der äußere Habitus durch das Erhitzen sich nicht verändert hatte, konnte man besonders gut am MgO erkennen. Diese Pastille enthielt durch die Darstellung hervorgerufen, auf der Oberfläche sehr dünne, aber sichtbare Risse, die vor wie nach dem Erhitzen die gleichen waren. Man konnte nun aber bemerken, daß an der Seite, die dem Wolframat zugekehrt gewesen war, eine Umänderung stattgefunden hatte. Beim leichten Klopfen blätterte nämlich eine dünne Schicht ab und es ließen sich weiter dünne Blättchen mit dem Messer abheben. Die qualitative Analyse der einzelnen Teile, der MgO-Schicht, nachdem sie von den Blättchen gründlich befreit war, den Blättchen (als Mittelschicht wieder bezeichnet) und der Wolframat-schicht, nachdem seine Oberfläche ebenfalls gereinigt war, ergab:

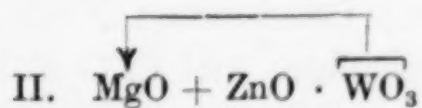
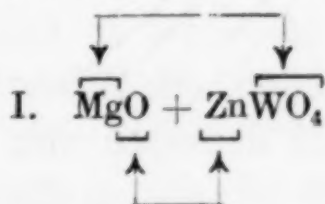
1. Die MgO-Schicht bestand aus reinen MgO; ZnO war nicht, WO₃ höchstens in Spuren vorhanden.

2. Die Mittelschicht enthielt MgO und WO_3 , nur Spuren von ZnO .

3. In der Wolframatschicht war nur ZnO und WO_3 nachweisbar, dagegen kein MgO .

Diese Versuche zeigen, daß sich zunächst an der Berührungsfläche aus den Komponenten MgWO_4 und ZnO bildet. Dann muß WO_3 durch das Reaktionsprodukt wandern, damit erneute Bildung von MgWO_4 erfolgen kann. Dieses geschieht, ohne daß die äußere Struktur des MgO -Pastille sich verändert. Die Reaktion $\text{MgO} + \text{ZnWO}_4 = \text{MgWO}_4 + \text{ZnO}$ muß also an zwei Stellen vor sich gehen, an der einen zersetzt sich das ZnWO_4 , an der anderen tritt die Bildung des MgWO_4 ein.

Wie läßt sich nun dieser zuerst merkwürdig anmutende Befund erklären. Zunächst muß bemerkt werden, daß ZnWO_4 bei den angewandten Temperaturen noch keinerlei Zersetzungserscheinungen zeigt. Die Reaktion kann demnach nicht über den Gasraum von-statten gegangen sein, sondern WO_3 muß durch den Krystall diffundiert sein. Die einfachste, und wohl auch einzige Erklärung für diesen Vorgang ist folgender: Nach der allerersten Reaktion, die durch Überspringen von WO_3 vom ZnO zum MgO stattgefunden hat, besteht die Möglichkeit, daß das WO_3 weiter vom MgWO_4 zu dem entfernter liegenden MgO springen kann. Auf diese Weise entsteht wieder freies MgO an der Berührungsfläche mit dem ZnWO_4 . Ebenso muß das WO_3 im ZnWO_4 von innen zum reagierten ZnO wandern können. So läßt sich der Diffusionsvorgang am besten vorstellen. Auch über die eigentliche Reaktion kann bei diesem System eine Entscheidung getroffen werden. Eine doppelte Umsetzung (Schema I) ist sie nicht, da bei den angewandten Temperaturen MgO noch ein fast völliger Nichtleiter der Elektrizität ist. Das Sauerstoffion muß also im Krystallgitter des MgO noch äußerst fest gebunden und zum inneren Platzwechsel dementsprechend noch nicht befähigt sein. Während wir bei den vorigen Systemen also noch keinen festen Beweis antreten konnten, ist hier die Entscheidung eindeutig. Es tritt Säureplatzwechsel (Schema II) ein.



In gleicher Weise ist auch das Überspringen des WO_3 vom MgWO_4 zum MgO und vom ZnWO_4 zum ZnO zu deuten.

Die Reaktion $\text{MgO} + \text{ZnMoO}_4 = \text{MgMoO}_4 + \text{ZnO}$

Auf der Erhitzungskurve eines molaren Gemenges von MgO und ZnMoO_4 war eine kleine Andeutung eines Reaktionsbeginns bei etwa 550° sichtbar, eine Temperatur, die, wie HEDVALL feststellte, dem MgO beim Säureplatzwechsel eigentümlich ist. Bei der Reaktion bilden sich also, wie auch die Löslichkeitsverhältnisse in ammonacetathaltiger Essigsäure zeigten, MgMoO_4 und ZnO .

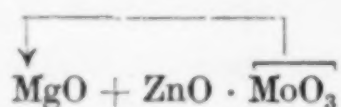
Beim 3 Tage langen Erhitzen zweier aufeinandergelegter Pastillen von MgO und ZnMoO_4 auf 850° zeigte sich ein ganz ähnliches Ergebnis wie beim vorigen System. Es resultieren wieder zwei Schichten, die beiden Pastillen hatten ihren äußeren Habitus behalten, von der MgO -Schicht blättern beim Klopfen dünne Blättchen ab. Die Analyse der drei Teile ergab:

1. MgO -Schicht. Außer MgO waren noch sehr geringe Mengen von MoO_3 vorhanden.

2. Mittelschicht. Sie bestand aus MgO und MoO_3 . ZnO konnte nur in Spuren nachgewiesen werden.

3. Molybdatschicht. Sie enthielt kein MgO . Es wurde durch halbquantitative Analyse der einzelnen Teile der Pastille weiter festgestellt, daß der Gehalt an MoO_3 an der Seite, die dem MgO zugekehrt war, geringer war als an der anderen. Hieraus kann geschlossen werden, daß die Reaktion nicht über den Gasraum gegangen ist. Denn sonst hätte sich das Molybdäntrioxyd in allen Teilen, bzw. an allen Oberflächen gleichmäßig verringern müssen.

Die Erklärung der Versuche ist gleich der bei der Reaktion $\text{MgO} + \text{ZnWO}_4$. Sie braucht deshalb hier nicht wiederholt zu werden. Das System reagiert nach Schema II:



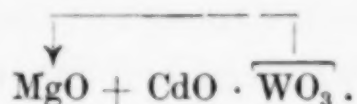
Die Reaktion $\text{MgO} + \text{CdWO}_4 = \text{MgWO}_4 + \text{CdO}$

Die Erhitzungskurve eines molaren Gemenges von MgO und CdWO_4 ergab bis 750° keine Andeutung einer Reaktion. Erhitzt man aber das Gemisch einige Zeit auf 750° , so nimmt das vorher reinweiße Pulver einen bräunlichen Farbton an und es ist in ammonacetathaltiger Essigsäure viel CdO löslich geworden, ein Zeichen, daß sich freies CdO gebildet hat. Die Reaktion ist demnach von links nach rechts vor sich gegangen.

Erhitzt man zwei aufeinander gelegte Pastillen von MgO und CdWO_4 4 Tage auf 900° , so findet man das gleiche wie bei den vorigen

Systemen mit MgO . Das MgO , das seine äußere Struktur vollkommen behalten hatte, enthielt an der Reaktionsseite eine dünne Schicht von MgWO_4 . Das CdWO_4 hatte an der Seite, die dem MgO zugekehrt war, eine schwach bräunliche Farbe angenommen. Im MgO war kein CdO , im CdWO_4 kein MgO nachzuweisen.

Auch hier ist also Diffusion und Reaktion in gleicher Weise zu erklären, wie bei $\text{MgO} + \text{ZnWO}_4$ und $\text{MgO} + \text{ZnMoO}_4$. Die Reaktion geht nach Schema II vor sich:

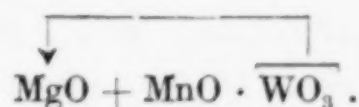


Die Reaktion $\text{MgO} + \text{MnWO}_4 = \text{MgWO}_4 + \text{MnO}$

Auf der Erhitzungskurve eines molaren Gemenges von MgO und MnWO_4 war eine geringe Andeutung einer Reaktion von etwa 580° an zu erkennen. Das auf 800° erhitzte Produkt sieht nach dem Erkalten bräunlich aus, während das unerhitzte Produkt einen Stich ins Gelbliche besitzt. Daraus kann geschlossen werden, daß Reaktion im festen Zustande unter Bildung von MgWO_4 und MnO , das mit Luft höhere Manganoxyside bildet, eingetreten ist.

Beim 3 Tage langem Erhitzen zweier Pastillen von MgO und MnWO_4 , ergab sich wie bei den vorigen Systemen, daß die MgO -Pastille ihre äußere Struktur behalten hatte, daß an der Reaktionsseite eine Schicht MgWO_4 sich gebildet hatte, in der außerdem noch Spuren von Mangan vorhanden waren, und daß sich die Farbe der MnWO_4 -Pastille, in der kein MgO nachweisbar war, an der MgO -Seite etwas verdunkelt hatte.

Aus diesen Versuchen ergibt sich wieder, daß die Reaktion an zwei verschiedenen Orten vor sich geht, einmal in der Wolframat-schicht, in der Zersetzung eintritt, und weiter in der MgO -Schicht, in der Bildung von MgWO_4 stattfindet. Daraus können wir die gleichen Schlüsse ziehen wie bei den anderen Systemen mit MgO , sowohl in bezug auf den Diffusionsvorgang als auch für das Reaktionsschema. Letzteres ist demnach als Säureplatzwechsel aufzufassen:



Zusammenfassung

Betrachten wir die untersuchten Systeme, so fällt ins Auge, daß in den Gemischen mit CdO hauptsächlich dieses durch das Reaktionsprodukt wandert. Das dürfte bei Reaktionen, die zwischen einem

Metalloxyde und einem Salz einer sauerstoffhaltigen Säure stattfinden, die normale Art sein, wenn das Kristallgitter des Metalloxydes so weit aufgelockert ist, daß Platzwechsel eintreten kann. Denn es ist zu erwarten, daß diese Art der Reaktion an und für sich leichter vonstatten geht als die andere, die wir bei den Umsetzungen mit MgO gefunden haben. Hier, wo das Kristallgitter des MgO noch so fest ist, daß die Gitterbausteine bei den betreffenden Temperaturen noch kaum zur inneren Diffusion neigen, ist das Säureanhydrit gezwungen sich von dem Metalloxyd, mit dem es verbunden war, zu trennen, durch die Reaktionsschicht zu wandern und mit dem MgO zu reagieren.

Weiter konnte bei den Reaktionen $\text{MgO} + \text{MeWO}_4$ bzw. MeMoO_4 ($\text{Me} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mn}$) bewiesen werden, daß sie nur in der Weise verlaufen, daß das Säureanhydrit von einem Metalloxyd zum anderen springt. (Näher erläutert bei $\text{MgO} + \text{ZnWO}_4$.) Bei den Systemen mit CdO dagegen konnte eine Entscheidung über die Art der Reaktion noch nicht einwandfrei getroffen werden.

Die hier gemachten Befunde stehen in Übereinstimmung mit Messungen von Diffusionserscheinungen und von elektrischen Leitfähigkeiten, die an Wolframaten und Molybdaten durchgeführt wurden und über die in Kürze berichtet werden wird. Erst dann werden wir auch die in der Einleitung angedeuteten interessanten Folgerungen, die hieraus auf den inneren Bau dieser Verbindungen im kristallisierten Zustande bei höheren Temperaturen zu ziehen sind, näher behandeln.

Würzburg, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. April 1930.

Zur Kenntnis des Titanfluorkaliums, K_2TiF_6 , und die Darstellung eines Oxyfluorids der Titanfluorwasserstoffsäure. I.

Von H. GINSBERG und G. HOLDER

Mit einer Figur im Text

Über die Darstellung und Glühbeständigkeit des Titanfluorkaliums befinden sich in der Literatur recht ungenaue, zum Teil sich widersprechende Angaben, die wir einer Nachprüfung unterzogen. Die ersten Ergebnisse sollen hier kurz mitgeteilt werden.

I. Literaturumschau

Nach den älteren Angaben¹⁾ gibt es ein Monohydrat, $K_2TiF_6 \cdot H_2O$, und das wasserfreie Salz, K_2TiF_6 . Ersteres kristallisiert aus einer wäßrigen, letzteres aus einer flußsäurehaltigen Lösung in reiner Form aus. Beim Erhitzen auf $100^\circ C$ gibt das Monohydrat sein Wasser restlos ab und schmilzt bei Weißglut fast unzersetzt, von einer geringen Titan-tetrafluoridabgabe bei höheren Temperaturen abgesehen [MARIGNAC²⁾]. Es ist im Wasser leicht und unzersetzt löslich [BERZELIUS³⁾].

Bekanntlich findet das Kaliumtitanfluorid bei der kolorimetrischen Bestimmung des Titans nach H. WELLER⁴⁾ als Ursubstanz zur Herstellung der Vergleichslösung Verwendung. WELLER schreibt selbst: „Zur Benutzung der Normallösung diene Titanfluorkalium, welches aus fast reinem Titanchlorid auf bekannte Weise dargestellt und dreimal umkristallisiert war, und welches sich der Analyse nach als völlig rein erwies.“

Die analytischen Lehrbücher, wie TREADWELL⁵⁾, LUNGE-BERL⁶⁾ und SAMTER⁷⁾ schreiben bei der WELLER'schen Methode

¹⁾ GMELIN-KRAUT, Handbuch d. anorg. Chemie, Bd. III, 1912, S. 86 und 8. Auflage 1926, System Nr. 5.

²⁾ MARIGNAC, Ann. Mines (5) 15 (1889), 235.

³⁾ BERZELIUS, Pogg. Ann. 4 (1825), 1.

⁴⁾ H. WELLER, Ber. 15 (1882), 2592.

⁵⁾ TREADWELL, Lehrbuch d. analyt. Chemie II, 1923, S. 86.

⁶⁾ LUNGE-BERL II, Chem. Techn. Untersuchungen, S. 747.

⁷⁾ SAMTER, Analyt. Schnellmethoden 1923.

vor, das Titanfluorkalium „schwach“ bzw. bei „niederer Temperatur“ zu glühen, trotzdem WELLER, wie aus dem oben mitgeteilten Zitat hervorgeht, von einem Glühen nichts erwähnt. Auch nach CLASSEN¹⁾ soll man „getrocknetes“ Titanfluorkalium verwenden.

L. WEISS und H. KAISER²⁾ schreiben in ihrer Arbeit über „Darstellung metallischen Titans“ bezüglich des Titanfluorkaliums: „Wenn bei den Kristallisationen ein Zusatz von Flußsäure nicht stattgefunden hatte und die Temperatur beim Trocknen 100° C nicht überstieg, enthielt das dargestellte Salz 1 Mol H₂O. Das wasserfreie Salz wurde von ihnen erst nach dem Trocknen bei 120° C erhalten.

W. OSTWALD³⁾ bezeichnet das aus wäßriger Lösung auskristallisierende K₂TiF₆·H₂O als das am besten bekannte Salz der Titanfluorwasserstoffsäure. K. A. HOFMANN⁴⁾ wiederum erwähnt nur das gut kristallisierende, wasserfreie Titanfluorkalium.

THORNTON⁵⁾ empfiehlt in seinem Buch „Titanium“ beim Umkristallisieren des hydratischen Titanfluorkaliums, K₂TiF₆·H₂O, etwas Flußsäure zuzusetzen, um die Bildung basischer Verbindungen zu verhindern. Nach einem Trocknen bei 150° C soll das Salz wasserfrei sein.

Über die Glühbeständigkeit der Salze der Titanfluorwasserstoffsäure finden sich meist nur allgemein gehaltene Berichte. Nach RUFF und IPSEN⁶⁾ „schmelzen die Salze der Titanfluorwassersäure unter Ausschluß von Feuchtigkeit in geschlossenen Platingefäßen ohne Zersetzung und geben selbst beim Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure kein Titantetrafluorid ab.“ Der Ausschluß von Feuchtigkeit ist also Bedingung für die Glühbeständigkeit.

Von den dem Titanfluorkalium verwandten Silikofluoriden sagt EPHRAIM⁷⁾ ebenfalls, daß sie bei Zutritt der Luftfeuchtigkeit in der Glühhitze Hydrolyse erleiden. BERZELIUS⁸⁾ erhielt glatte Dissoziation in 2KF und SiF₄; teils aber wirkte der Wasserdampf der Flammengase zersetzend und das verbleibende Kaliumfluorid enthielt Kieselsäure. Von dem Magnesiumsalz der Titanfluorwasserstoffsäure, MgTiF₆, hat schon MARIGNAC festgestellt, daß es beim Glühen

¹⁾ CLASSEN, *Analyt. Chem.* 1901, Bd. I.

²⁾ L. WEISS u. H. KAISER, *Z. anorg. Chem.* **65** (1910), 354.

³⁾ W. OSTWALD, *Grundlinien der anorg. Chemie* 1919.

⁴⁾ K. A. HOFMANN, *Lehrbuch d. anorg. Chemie* 1928.

⁵⁾ W. M. THORNTON, *Titanium*, New York 1927, S. 48.

⁶⁾ O. RUFF u. IPSEN, *Ber.* **36** (1903), 1777.

⁷⁾ EPHRAIM, *Lehrbuch d. anorg. Chemie* 1929, S. 666.

⁸⁾ BERZELIUS, vgl. ABEGG, *Handbuch d. anorg. Chemie* 1909.

TiF_4 abgibt. F. EMICH¹⁾ prüfte mit dem Bariumtitanfluorid, $BaTiF_6$, diese Angaben nach und erzielte beim Glühen des Salzes in einer Platinretorte unter Ausschluß von Feuchtigkeit eine teilweise Spaltung in BaF_2 und TiF_4 .

Aus diesen Literaturangaben geht zunächst nicht klar hervor, unter welchen Bedingungen einmal das wasserhaltige Salz, $K_2TiF_6 \cdot H_2O$, und das andere Mal das wasserfreie Salz, K_2TiF_6 , durch Kristallisation aus reinen Lösungen erhalten wird. Jedenfalls muß man annehmen, daß beide Salze auf diesem kürzesten Wege wiederholt dargestellt worden sind. Nach den übrigen Angaben wiederum ist zu schließen, daß die anhydrische Verbindung immer erst aus dem kristallwasserhaltigen Salz im Laufe eines Trockenprozesses gewonnen wird.

Der Reinheitsgrad der bisher hergestellten Salze erscheint nach den an den betreffenden Literaturstellen mitgeteilten Analysendaten, zumal diese noch auf ungenauen Atomgewichten fußen, recht fraglich. So schlägt selbst THORNSON (l. c.) im Gegensatz zu WELLER vor, die aus dem K_2TiF_6 hergestellte Vergleichslösung durch Fällung des in ihr enthaltenen Titans noch besonders einzustellen. Offenbar hält er also die Reinheit des umkristallisierten Salzes noch für ungenügend.

Ferner ist zu erwarten, daß das Titanfluorkalium beim Erhitzen ohne Zutritt von Feuchtigkeit hohe Glühbeständigkeit besitzt, bei Gegenwart von Wasserdampf aber teils hydrolysiert, teils dissoziiert unter Abgabe von flüchtigem TiF_4 .

2. Versuche zur Darstellung der beiden Salze $K_2TiF_6 \cdot H_2O$ und K_2TiF_6

Wir schicken gleich voraus, daß es uns trotz zahlreicher Versuche nicht gelungen ist, ein in trockener Luft beständiges Monohydrat herzustellen. Wir arbeiteten in Platingefäßen und gingen von reinem Titan(IV)oxyd, reiner Flußsäure und Ätzkali aus oder benutzten ein KAHLBAUM'sches Titanfluorkaliumpräparat als Ausgangsstoff. Das Rohsalz wurde durchschnittlich fünf fraktionierten Kristallisationen unterworfen. Dabei konnten wir feststellen, daß Verunreinigungen an überschüssigem Kaliumfluorid sich außerordentlich schwer entfernen lassen. So erhielten wir nach fünf sorgfältig durchgeführten Kristallisationen noch ein Salz folgender Zusammensetzung:

19,42%	Ti,
32,61%	K,
46,4 %	F,
1,2 %	H_2O .

¹⁾ F. EMICH, Monatshefte f. Chemie 25 (1904), 907.

Und zwar war das Verhältnis von Ti:K während der sämtlichen Kristallisationen auffallend konstant geblieben, nämlich:

0,596; 0,594; 0,598; 0,597; 0,596.

Das entspräche einem Titanfluorkalium mit $\frac{1}{20}$ Mol KF-Überschuß und $\frac{1}{6}$ Mol H_2O , wenn man, wie wir es bei all unseren Auswertungen gemacht haben, folgende Atomgewichte zugrunde legt:

Ti 47,90
K 39,104
F 19,00.

Erst als wir jede Überhitzung der wäßrigen Salzlösung peinlichst vermieden, kristallisierte ein reines Salz in Form von seidenglänzenden Schüppchen aus. Bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, hatten diese bei verschiedenen Versuchsreihen wiederholt folgende Zusammensetzung:

19,50% Ti
31,60% K
46,5% F
2,4% H_2O ,

während die Analyse
des Monohydrats ergeben
müßte:

18,56% Ti
30,30% K
44,17% F
6,97% H_2O .

Das erhaltene Salz war demnach wohl ein stöchiometrisch der Formel K_2TiF_6 entsprechend zusammengesetztes reines Titanfluorkalium, enthielt aber statt 1 Mol H_2O einen Wassergehalt, der einem Drittel Mol entspräche. Diese Verbindung ließ sich weder im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd noch beim Erhitzen auf 50° in das Anhydrid überführen. Der Wassergehalt blieb hartnäckig konstant. Anwendung höherer Trocknungstemperaturen ließ den Beginn einer hydrolytischen Zersetzung erkennen.

Wasserärmere Präparate wurden erhalten, als wir vom vorsichtigen Eindampfen zum „Verdunsten“ bei $40-60^\circ$ bis zum Punkt der Sättigung und darauffolgendem langsamen Abkühlen übergingen. Aus diesen Salzen ließ sich überraschenderweise beim Trocknen bei $50^\circ C$ das Anhydrid ohne Schwierigkeit herstellen¹⁾.

	Präparat 1 %	Präparat 2 %	Getrocknet bei $100-120^\circ C$	Zu erwarten nach der Formel K_2TiF_6
Ti	19,72	19,70	19,92	19,95
K	32,12	32,17	32,55	32,57
F	46,8	47,0	47,5	47,48
H_2O	1,3	0,8	—	—

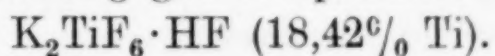
Nach diesen Ergebnissen darf nun zwar die Existenz des Monohydrates keineswegs verneint werden. Unsere Untersuchungen ergaben

¹⁾ Als wir zur Kontrolle mehrere Stunden lang die Trockentemperatur auf $100-120^\circ$ steigerten, konnte keine Gewichtsabnahme mehr festgestellt werden.

lediglich, daß das Monohydrat nicht die stabile Verbindung ist, die man nach den bisherigen Literaturangaben erwarten sollte. So beobachteten wir, daß das auf dem zuletzt beschriebenen Wege erhaltene Salz, im Exsikkator bei $20^\circ C$ über Phosphorpentoxyd in dünner Schicht ausgebreitet, während der ersten Stunden infolge Verlust des anhaftenden Wassers sehr schnell an Gewicht abnahm. Zwischen der 10. und 12. Stunde war das Gewicht praktisch konstant. Die Analyse einer Probe ergab: 18,48% Ti, 30,25% K, 44,2% F und 6,85% H_2O , also befriedigend genau die Zusammensetzung des Monohydrates. Aber schon nach weiteren 24 Stunden hatte sich dieses fast quantitativ in das Anhydrid verwandelt. (Gefunden: 19,86% Ti; 32,40% K.)

Aus schwach flußsäurehaltigen Salzlösungen wurde ebenfalls das reine kristallwasserarme Titanfluorkalium erhalten.

Wurden aber die Kristallisationen aus 35%-flußsäurehaltigen Salzlösungen vorgenommen, so ergab die Analyse des Salzes einen Überschuß an Fluor (50—52%), welcher sich nicht durch Auswaschen mit gesättigter, wäßriger Salzlösung entfernen ließ. Beim Trocknen bei 150 bis 160° (8 Stunden) trat kein Gewichtsverlust ein. Nach vierstündigem Erhitzen auf 300° betrug der Gewichtsverlust nur 0,68%. Der gefundene Titangehalt von 18,45% würde einem Salze folgender Zusammensetzung gut entsprechen:



Aus Zeitmangel konnten wir uns mit dieser Verbindung noch nicht näher beschäftigen. Die Kristalle zeigten einen deutlich helleren Glanz als diejenigen der $K_2TiF_6 \cdot xH_2O$ -Verbindung.

Zur analytischen Methodik ist kurz mitzuteilen, daß wir bei der Fällung der Titansäure zunächst genau nach den Angaben von THORNTON (l. c.) arbeiteten: Im Niederschlag ließ sich aber stets noch Kalium nachweisen. Sehr genaue Kalium- und Titanwerte erhielten wir schließlich auf folgendem einfachen Wege:

Das Salz wird mit Schwefelsäure gut angefeuchtet und auf dem Sandbad vorsichtig abgeraucht und danach geglüht¹⁾ (zunächst mit fächelnder Flamme!). Dasselbe wird zwei- bis dreimal bis zur Gewichtskonstanz wiederholt. Es hinterbleiben Titanoxyd und Kaliumsulfat. Nachdem das Gesamtgewicht festgestellt ist, wird das Sulfat mit Wasser gelöst. Zurückbleibt das Titanoxyd, das wieder geglüht und gewogen wird. Zur Kontrolle kann man das Sulfatfiltrat eindampfen und nochmals wägen. Bei einer Einwaage von 0,5 g Salz betrug der mittlere Fehler $\pm 0,02\%$. Die Fluorbestimmung

¹⁾ Nicht über $1000^\circ C$!

wurde nach GREEF¹⁾ durchgeführt. Da wir verhältnismäßig gute Übung haben, beträgt hier der mittlere Fehler $\pm 0,2\%$, was für eine derartige Bestimmung noch als recht genau gelten muß.

3. Darstellung eines Oxyfluorids K_2TiOF_4

Die wasserhaltigen und die anhydrischen reinen Titanfluoralkaliumpräparate wurden bei verschiedenen konstanten Temperaturen unter langsamem

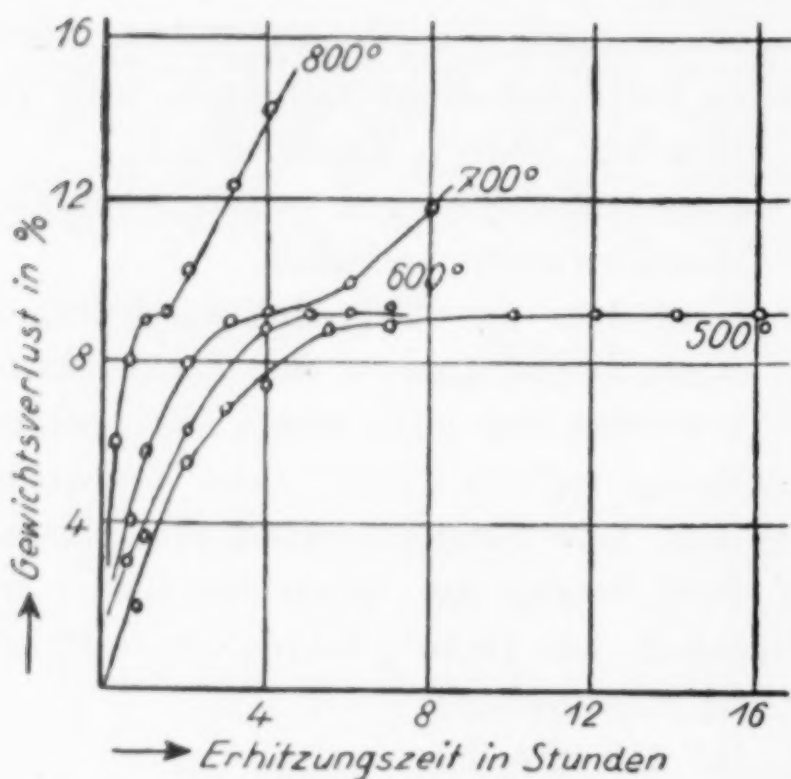
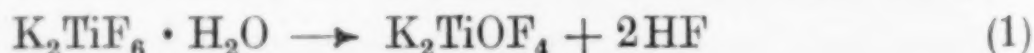


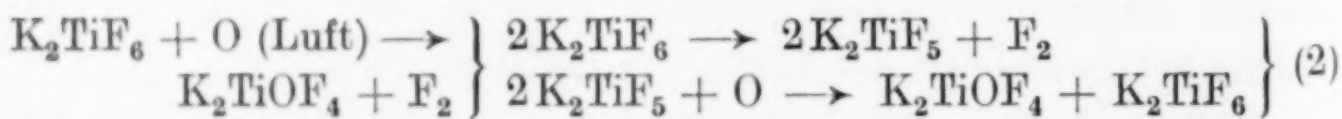
Fig. 1. Isobare Zersetzungskurve des Titanfluoralkaliums, K_2TiF_6 , bei verschiedenen Temperaturen

turen unter langsamem Durchrühren gegläht und laufend der Gewichtsverlust ermittelt. Dabei ließ sich ein Haltepunkt feststellen, der auf eine bei etwa 500° C noch stabile Verbindung deutet. Der Haltepunkt lag bei den wasserhaltigen Salzen in allen Fällen genau um den Prozentsatz des Wassergehaltes höher als der des Anhydrids, weshalb wir nur die Kurvenschar des letzteren aufgezeichnet haben.

Aus den Kurven ist die Bildung eines Oxydsalzes gemäß



oder, da sämtliche Salze weit unter 1 Mol H_2O enthielten,



zu erwarten. Ob die Gleichung (2) streng gilt, ist noch exakt nachzuweisen²⁾. Es wurde im gut abgedeckten Platintiegel gearbeitet, der wiederum im geschlossenen Schutztiegel stand³⁾.

¹⁾ A. GREEF, Dissertation Dresden 1913.

²⁾ Bekannt ist die thermische Spaltung des MnF_3 in Manganosalz und freies Fluor als eine der wenigen Methoden zur Fluordarstellung ohne Elektrolyse.

³⁾ Dieser wiederum befand sich in einem großen Salpeterbad. Temperaturmessung mittels eines genau geeichten Pt-PtRh-Thermoelementes.

Nach 12stündigem Erhitzen bei 500° wurde ein Salz erhalten, dessen Analyse ergab:

35,90% K	Gemäß der Formel ist zu erwarten:	35,85% K
21,99% Ti		21,96% Ti
35,0 % F		34,85% F.

Von 800° ab ließen sich Titanverluste feststellen, wie aus der folgenden Übersicht hervorgeht.

Titanbestimmungen in den geglühten Salzen

Glühzeit Stunden	Temperatur $^\circ C$	% Ti gefunden ¹⁾	% Ti aus dem Gewichts- verlust errechnet ¹⁾ (Sollwerte)
9	500	22,1	22,1
12	500	21,9	22,0
1	600	21,6	21,6
3	600	22,3	22,5
4	600	22,1	22,6
12	700	22,2	23,0
8	800	22,3	23,4

Der Titangehalt der letzten Spalte wurde unter der Annahme errechnet, daß die ursprüngliche Titaneinwaage keine Verluste erlitt. Die deutlich steigende Tendenz dieser Reihe zeigt somit, daß bei höheren Temperaturen Titanverluste, wohl ziemlich sicher als TiF_4 , entstehen. Unter diesen Bedingungen ist das Salz also nicht glühbeständig.

Diese ersten Untersuchungen können natürlich noch keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben. Für die praktische Anwendung bei kolorimetrischen Titanbestimmungen haben sie uns aber jedenfalls schon gute Dienste geleistet, indem sich Fehler ausschalten ließen, die nach den bisherigen unsicheren Literaturangaben entstehen mußten. Darüber hinaus ist die verhältnismäßig einfache Reindarstellung des Oxysalzes als Beitrag zur Kenntnis dieser Komplexsalze nicht uninteressant.

4. Zusammenfassung

1. Es wird eine Literaturübersicht gegeben, aus der hervorgeht, daß die bisher bekannten Daten über das Kaliumtitanfluorid sich zum Teil widersprechen und besonders bezüglich der für die Gewinnung des wasserfreien Salzes erforderlichen Temperaturen und Darstellungsbedingungen recht ungenau sind.

¹⁾ Die Titanwerte wurden durch Fällungsanalysen erhalten, sind nicht so genau wie die auf oben beschriebenem Wege erhaltenen. Mittlerer Fehler $\pm 0,1\%$.

2. Es gelingt weder aus wäßriger noch aus flußsäurehaltiger Lösung, das in der Literatur allgemein bekannte Monohydrat, $K_2TiF_6 \cdot H_2O$, beständig in trockener Luft herzustellen.

3. Aus stark flußsäurehaltiger Lösung wird ein Salz erhalten, dessen Fluor- und Titangehalt die Zusammensetzung $K_2TiF_6 \cdot HF$ sehr wahrscheinlich macht. Diese Verbindung ist bis nahe $300^\circ C$ beständig.

4. Durch vorsichtiges Eindampfen und Abkühlen der wäßrigen Salzlösungen wurden reine Salze gewonnen, die aber höchstens nur $\frac{1}{3}$ Mol Wasser enthalten und beim Trocknen bei $50^\circ C$ kein Wasser verlieren, bei höherer Temperatur jedoch hydrolytisch dissoziieren.

5. Erst beim Verdunsten bei $40\text{--}60^\circ C$ bis zur Sättigung kristallisieren aus der wäßrigen Lösung beim Abkühlen reine Verbindungen, die sich beim Trocknen glatt in das anhydrische Salz überführen lassen.

6. Von den wasserhaltigen und wasserfreien Salzen wurden Zersetzungskurven aufgenommen, aus denen die Bildung einer bei $500^\circ C$ stabilen Zwischenverbindung hervorgeht. Der aus dem Haltepunkt der Kurven abzulesende Gewichtsverlust und die Analyse beweisen die Bildung eines Oxyfluorides K_2TiOF_4 .

7. Längeres Erhitzen des Titanfluorkaliums über $600^\circ C$ führt zu Titanverlusten. Vermutlich entweicht TiF_4 , was auch mit verschiedenen Literaturangaben übereinstimmen würde.

Lautawerk, den 14. April 1930.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. April 1930.

Einfluß der Intensität und Wellenlänge der einfallenden Strahlung auf die photochemische Reaktion zwischen Wasserstoff und Chlor.

Von N. R. DHAR und W. V. BHAGWAT.¹⁾

Über die Beziehung zwischen der Intensität des Lichtes und der Geschwindigkeit der photochemischen Vereinigung von Chlor und Wasserstoff bestehen erhebliche Meinungsverschiedenheiten. H. DRAPER²⁾, MRS. CHAPMAN³⁾, G. KORNFIELD und MUELLER⁴⁾ fanden, daß die photochemische Reaktion zwischen Chlor und Wasserstoff der Intensität der einfallenden Strahlung direkt proportional ist; E. C. C. BALY und BARKER⁵⁾ zeigten, daß die Geschwindigkeit schneller ansteigt als die Lichtintensität. Alle diese Forscher haben die Gesamtstrahlung einer elektrischen Lampe benutzt. Neuerdings hat A. MARSHALL⁶⁾ dieselbe Frage mit Hilfe von Quecksilberlicht studiert. Seine Versuche zeigen, daß die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff im Lichte der Quecksilberlampe, welches viel mehr ultraviolette Strahlen enthält als die früher benutzten Lichtarten, fast proportional ist der Kubikwurzel der einfallenden Strahlen ($I^{1/3}$).

DRAPER, BALY und BARKER sowie CHAPMAN benutzten elektrolytisches Gas, das immer kleine Mengen Sauerstoff enthält. KORNFIELD und MUELLER entfernten den Sauerstoff aus dem Wasserstoff, doch kann das von ihnen benutzte Chlor etwas Sauerstoff enthalten haben. Betrachtet man die Einzelheiten der Versuche von CHAPMAN und von BALY und BARKER, so kommt man zu der Anschauung, daß bei den Versuchen der letzten mehr Sauerstoff vorhanden war, als bei denen der ersten, und dies wird bestätigt aus den folgenden Angaben von BALY und BARKER: „Im Laufe dieser Untersuchung

¹⁾ Aus dem Englischen Manuskript übersetzt von I. KOPPEL, Berlin.

²⁾ H. DRAPER, Phil. Mag. **23** (1843), 23.

³⁾ MRS. CHAPMAN, Journ. chem. Soc. **125** (1924), 1521.

⁴⁾ G. KORNFIELD u. MUELLER, Z. physikal. Chem. **117** (1925), 242.

⁵⁾ E. C. C. BALY u. BARKER, Journ. chem. Soc. **119** (1921), 653.

⁶⁾ A. MARSHALL, Journ. phys. Chem. **29** (1925), 1453.

ergaben sich erhebliche Schwierigkeiten wegen der Bildung von Sauerstoff im Reaktionsgefäß.“

Überdies war die Lichtintensität bei den Versuchen von CHAPMAN größer als bei BALY und BARKER. Es ist bekannt, daß Sauerstoff die photochemische Vereinigung von Wasserstoff und Chlor ausgesprochen verzögert, demnach scheint es, daß die photochemische Reaktionsgeschwindigkeit bei den Versuchen von BALY und BARKER nicht so gesteigert war, wie bei denen von CHAPMAN. Von N. R. DHAR und A. K. BHATTACHARYA¹⁾ ist betont worden, daß, je größer die Beschleunigung der Reaktion durch Absorption von Licht, um so geringer die Wahrscheinlichkeit zur Beobachtung einer direkten oder quadratischen Beziehung zwischen Intensität und Geschwindigkeit. Dementsprechend fanden BALY und BARKER eine zehnfache Zunahme der Geschwindigkeit bei Steigerung des Lichtes auf das sechsfache, während CHAPMAN beim Arbeiten mit reineren Stoffen und geringerem Sauerstoffgehalt sowie bei stärkerem Licht etwa die 5,5fache Zunahme der Geschwindigkeit bei sechsfacher Steigerung der Lichtintensität beobachtete. Die Ergebnisse von KORNFELD und MUELLER sind denen von CHAPMAN ähnlich.

MARSHALL, welcher mit sehr reinen Stoffen und starkem, an ultravioletten Strahlen reichem Licht einer Quecksilberbogenlampe arbeitete, erhielt eine Beziehung, die praktisch proportional der Quadratwurzel für dieselbe chemische Umwandlung ist.

N. R. DHAR und A. K. BHATTACHARYA²⁾ sind bei der Untersuchung zahlreicher chemischer Reaktionen zu der Auffassung gekommen, daß bei hoher Absorption, wenn die untersuchte Reaktion nicht ausgesprochen photochemisch und also ihre Geschwindigkeit im Dunkeln merklich ist, direkte Proportionalität oder sogar eine quadratische Abhängigkeit von der Intensität zu beobachten ist. Wenn andererseits die Reaktion ausgesprochen photochemisch und die Geschwindigkeit der Dunkelreaktion praktisch zu vernachlässigen ist, dann kann man eine Quadratwurzelbeziehung erwarten.

Nach der kritischen Prüfung der Versuchsergebnisse scheint es uns, daß die Beziehung zwischen Geschwindigkeit und Intensität der photochemischen Vereinigung von Wasserstoff und Chlor zwischen $\frac{1}{4}$ bis $\frac{3}{2}$ wechseln kann. Wenn die Reaktion durch starkes ultraviolettes Licht stark beschleunigt wird, so ist die Geschwindigkeit wahrscheinlich proportional zu $I^{\frac{1}{4}}$ oder $I^{\frac{1}{3}}$. Wenn andererseits die

¹⁾ A. K. BHATTACHARYA, Journ. Indian chem. Soc. 6 (1929), 473.

²⁾ N. R. DHAR u. A. K. BHATTACHARYA, l. c.

Reaktion unter dem Einfluß einer Strahlung stattfindet, die von dem Gemisch nicht ausgesprochen absorbiert wird und wenn sie demnach nur schwach beschleunigt wird, so kann die Geschwindigkeit proportional $I^{3/2}$ sein.

Auch die Quantenausbeute ist stark abhängig von der Intensität und die folgenden Ergebnisse von MARSHALL¹⁾ sind hiermit in Übereinstimmung.

Abstand von der Lampe in cm	Intensität des Lichtes proportional zu	Scheinbare Quantenausbeute	Quantenausbeute, berechnet unter Annahme direkter Proportionalität
39,9	0,0006574	20,6	47,4
62,5	0,00022560	2,5	16,0
119,5	0,00007002	1,9	5,0
196	0,00002770	2,0	2,0

Aus dieser Tabelle ergibt sich, daß die Quantenausbeute der photochemischen Reaktion zwischen Wasserstoff und Chlor deutlich mit der Zunahme der Lichtintensität abfällt.

Bekanntlich besteht ein erheblicher Meinungsunterschied über die Grenze der Wellenlänge, die die photochemische Vereinigung zwischen Wasserstoff und Chlor hervorrufen kann. Nach RIBAUD²⁾ und KUHN³⁾ liegen die Maxima der Absorption durch J_2 , Br_2 und Cl_2 bei 400, 900 und 1400 Å auf der violetten Seite der kritischen Wellenlängen, welche erforderlich sind zur Dissoziation in ein normales und ein angeregtes Atom. Diese kritischen Wellenlängen sind 4995, 4207 und 3385 Å und die kontinuierliche Absorption von J_2 , Br_2 und Cl_2 wird bedingt durch Molekeln im niedrigsten Schwingungszustand. WEIGERT⁴⁾ hat die Grenze der photochemischen Vereinigung von Wasserstoff und Chlor zu 5900 Å festgestellt.

In der Absicht, den Einfluß einer Strahlung von großen Wellenlängen zu untersuchen, haben wir einige Versuche über die photochemische Vereinigung zwischen Wasserstoff und Chlor ausgeführt, wobei wir Sonnenlicht und geeignete Flüssigkeitsfilter benutzten. Es wurden die folgenden Ergebnisse erhalten:

¹⁾ A. MARSHALL, Journ. phys. Chem. **29** (1925), 1453.

²⁾ RIBAUD, Ann. Physiques **12** (1919), 107.

³⁾ KUHN, Naturwiss. **14** (1926), 600.

⁴⁾ WEIGERT, Z. phys. Chem. **120** (1926), 215.

I. Bezirk $\lambda = 5750\text{--}5800 \text{ \AA}$

Filter: 15 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + 1 g H_2SO_4 + 3,5 g CuSO_4 + 300 cm³ H_2O
 H_2 + Cl_2 . Gesamtvolumen 50 cm³ bei 28° C. Sonnenlicht

Zeit (Minuten) . . .	0	7	22	31	55	72
Betrag der Reaktion cm ³	0	0,1	0,3	0,7	0,9	1,3
Zeit (Minuten) . . .	95	132				
Betrag der Reaktion cm ³	1,5	1,7				

Die Versuche zeigen deutlich, daß mit Wellenlängen im Gebiet von $\lambda = 5750$ bis 5800 \AA Vereinigung zwischen Wasserstoff und Chlor stattfindet.

II. Bezirk $\lambda = 6650 \text{ \AA}$

Filter: 40 g K_2CrO_4 + 0,020 Krystallviolett + 400 cm³ H_2O
 H_2 + Cl_2 . Gesamtvolumen 50 cm³ bei 28° C. Sonnenlicht

Zeit (Minuten) . . .	0	15	41	91	144	178
Betrag der Reaktion cm ³	0	0,06	0,55	0,7	0,9	1,2

Die Ergebnisse zeigen, daß die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor auch in der Gegend von $\lambda = 6650 \text{ \AA}$ stattfinden kann.

Dieselbe Reaktion wurde auch untersucht im künstlichen Licht einer 1000-Watt-Wolframlampe, wobei man den Fortschritt der Reaktion durch die Bewegung einer Wasserindex im Wasserstoff-Chlor-aktinometer verfolgte. Ließ man das Aktinometer 6 Tage nach der Füllung mit H_2 und Cl_2 bei 32,5° im Dunkeln, so war durchaus keine Reaktion zu bemerken. Wenn man es aber 18 Stunden der Strahlung von einer mittleren Wellenlänge von 7304 \AA aussetzte, welche durch Wrattenfilter erzeugt wurde, so fand man bei konstanter Temperatur des ganzen Apparates eine Bewegung von 0,05 cm. Es ergibt sich daraus, daß Wasserstoff und Chlor, wenn auch sehr langsam, bei Licht von $\lambda = 7304 \text{ \AA}$ sich vereinigen können.

Diese Versuche zeigen also, daß die Vereinigung zwischen Wasserstoff und Chlor bei Wellenlängen von 5750, 5800 und 6650 \AA stattfinden kann; selbst bei einer Strahlung von 7304 \AA , die dem roten Ende des sichtbaren Spektrums entspricht, scheint eine langsame chemische Reaktion zwischen Wasserstoff und Chlor bei 32,5° stattzufinden. Blindversuche zeigen, daß im Dunkeln bei dieser Temperatur keine Reaktion eintritt.

Vor mehreren Jahren hat H. Sirk¹⁾ gezeigt, daß sich Chlor und Wasserstoff im Dunkeln bei 258° vereinigen; der Temperaturkoeffizient der Reaktion im Dunkeln hat einen Wert von 1,6 zwischen

¹⁾ H. Sirk, Z. phys. Chem. 61 (1908), 545.

258° und 268°. Benutzt man die Strahlungshypothese von PERRIN-LEWIS, so kann man aus dem Temperaturkoeffizienten die Wellenlänge berechnen, die für die Aktivierung der Reaktion notwendig ist und man findet auf diese Weise 10 714 Å. SACHTEBEN¹⁾ ermittelte den Temperaturkoeffizienten der Dunkelreaktion zwischen Wasserstoff und Chlor zu 2,04 zwischen 146,5° und 160,1°; hieraus ergibt sich die Grenzwellenlänge für die Aktivierung der Reaktion zu 11 110 Å; diese Zahl liegt in der Nähe des aus den Daten von SIRK berechneten Wertes²⁾.

Nach den zahlreichen Reaktionen, die in diesem Laboratorium untersucht sind, können wir feststellen, daß die Grenzwellenlänge zur Auslösung der photochemischen Vereinigung von Wasserstoff und Chlor von der Größenordnung 10 000 Å ist, und daß jede Strahlung mit geringerer Wellenlänge die Reaktion beschleunigen kann, während sie durch Strahlungen von größerer Wellenlänge nicht hervorgerufen wird³⁾.

Es scheint ziemlich sicher zu sein, daß die Dissoziation der Chlormolekeln nicht bei all den photochemischen Reaktionen möglich ist, an denen sich Chlor beteiligt, weil die zur Dissoziation erforderliche Wellenlänge 5400 Å beträgt. Unsere Versuche sowie die von WEIGERT⁴⁾ zeigen, daß Strahlungen von mehr als 5400 Å die photochemische Reaktion zwischen Wasserstoff und Chlor hervorrufen können. In all diesen Fällen haben aktivierte Molekeln von Chlor Anteil an den photochemischen Umsetzungen. Auch bei zahlreichen anderen Reaktionen, an denen Halogene beteiligt sind, hat sich gezeigt, daß Wellenlängen, die größer sind als die zur Dissoziation der Halogene erforderliche Wellenlänge, photochemisch wirksam sein können. Wir sind demnach zu dem Schluß genötigt, daß nicht bei allen Reaktionen, an denen Halogene teilnehmen, die Dissoziation der Halogenmolekeln erforderlich ist, und daß photochemische Reaktionen hervorgerufen werden können durch die Bildung aktiver Molekeln der Halogene, durch Absorption von Strahlungen größerer Wellenlänge als für die Dissoziation einer Halogenmolekel erforderlich ist.

¹⁾ SACHTEBEN, Diss. Hannover 1914.

²⁾ Vgl. CHRISTIANSEN, Z. phys. Chem. B 2 (1929), 405.

³⁾ Vgl. BHATTACHARYA u. DHAR, Journ. Indian chem. Soc. 6 (1929), 451; Journ. Chim. phys. 26 (1929), 556.

⁴⁾ WEIGERT, Z. phys. Chem. 120 (1926), 215.

Zusammenfassung

1. Aus der kritischen Prüfung der Versuchsergebnisse scheint hervorzugehen, daß die Beziehung zwischen Geschwindigkeit und Intensität der photochemischen Vereinigung bei Wasserstoff und Chlor zwischen $\frac{1}{3}$ und $\frac{3}{2}$ wechselt und von der Beschleunigung der Reaktion abhängt.

2. Die photochemische Vereinigung von Wasserstoff und Chlor kann stattfinden bei Bestrahlung mit Wellenlängen von 5750 bis 5800 Å, 6650 Å und sehr langsam auch bei 7304 Å. Es scheint, daß alle Strahlungen mit kleinerer Wellenlänge als 10 000 Å die Reaktion beschleunigen.

Allahabad (Indien), Universität, Chemisches Laboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. März 1930.

Verhalten von Kieselsäure, Vanadinsäure, Wolframsäure, Molybdänsäure, Antimonsäure und Tellursäure im Kolloidzustand

Von S. GHOSH und N. R. DHAR¹⁾

Vor längeren Jahren haben W. FLEMMING²⁾ und N. PAPPADA³⁾ beobachtet, daß kleine Mengen von OH'-Ionen die Gelatinierung von Kieselsäuresol begünstigen. Neuerdings fanden H. FREUNDLICH und H. COHN⁴⁾, daß Alkali die Koagulation von Kieselsäuresol durch KCl, BaCl₂, CaCl₂ usw. sensibilisiert. In verschiedenen Mitteilungen⁵⁾ in „Nature“ ist angegeben worden, daß für Suspensionen von Kieselsäure und Ton die Hydroxyde der alkalischen Erden als bessere Koagulierungsmittel wirken als ihre Chloride.

Es ist bekannt, daß Kieselsäuresol negativ geladen ist und merkliche Mengen von OH'-Ionen adsorbieren kann. Demnach sollten wir nach allgemeiner Regel eine Stabilisierung dieses Sols gegen Koagulation durch Elektrolyte in Gegenwart von OH'-Ionen erwarten. Das normale Verhalten der OH'-Ionen wird jedoch von W. D. BANCROFT⁶⁾ dahin erklärt, daß in Gegenwart von Alkali eine stärkere Adsorption von Kationen stattfindet. So hat MATTSON⁷⁾ gezeigt, daß in Gegenwart von NaOH sehr große Beträge von Ca⁺⁺ oder Ba⁺⁺-Ionen durch Koalin oder Quarz adsorbiert werden. Hierbei ist darauf hinzuweisen, daß die Menge der durch Fe(OH)₃, Cr(OH)₃ und Al(OH)₃ adsorbierten Mengen von Anionen bei Anwesenheit von H'-Ionen merklich gesteigert wird, und es ist bekannt, daß H'-Ionen diese Sole gegen Koagulation durch Anionen stabilisieren.

H. FREUNDLICH und H. COHN glauben andererseits, daß Alkali den Hydratationsgrad der Kieselsäure vermindert, so daß das lyophile

¹⁾ Aus dem englischen Manuskript übersetzt von I. KOPPEL, Berlin.

²⁾ W. FLEMMING, Z. physikal. Chem. **41** (1902), 427.

³⁾ N. PAPPADA, Gazzetta Chim. ital. **33** (1903), 272.

⁴⁾ H. FREUNDLICH, H. COHN, Koll.-Ztschr. **39** (1926), 28.

⁵⁾ Vgl. H. B. OAKLEY u. Mitarbeiter, Nature **1926**, 6. Nov., S. 824; 7. Mai, S. 673 (1926). Vgl. auch COMBER, Journ. Agri. Science **10** (1920), 425.

⁶⁾ W. D. BANCROFT, „Applied Colloid Chemistry“ 1926, S. 137, 296.

⁷⁾ MATTSON, Koll.-Chem. Beihefte **14** (1922), 227.

SiO_2 -Sol in ein lyophobes Sol übergeht, das gegen die Wirkung von Elektrolyten empfindlicher sein soll. In verschiedenen Mitteilungen aus diesem Laboratorium¹⁾ ist überzeugend gezeigt worden, daß die Hydratation eines Kolloides für die Stabilität des Sols gegen Koagulation durch Elektrolyte nicht von entscheidender Bedeutung ist. Überdies lassen die folgenden Versuche erkennen, daß eine bemerkenswerte Zunahme der Zähigkeit eines Kieselsäuresols in Gegenwart von Spuren von OH' -Ionen stattfindet, während in Gegenwart von kleinen Mengen von H' -Ionen die Zähigkeit deutlich abnimmt.

Konzentration des Sols = 8,66 g SiO_2 /l; Temp. = 20°

	Zähigkeit
9 cm ³ Sol + 1 cm ³ Wasser	0,00922
9 „ „ + 1 „ n/1000-KOH	0,00923
9 „ „ + 1 „ n/100-KOH	0,00936
9 „ „ + 1 „ n/50-KOH	0,00927
9 „ „ + 1 „ n/10-KOH	0,00918
9 „ „ + 1 „ n/500-HCl	0,00902
9 „ „ + 1 „ n/20-HCl	0,00924
9 „ „ + 1 „ n/2-HCl	0,00926

Die Tabelle zeigt, daß eine optimale Alkalikonzentration vorhanden ist, oberhalb welcher die Zähigkeit des Sols bei weiterem Alkalizusatz abzunehmen beginnt. Wenn daher die Ansicht²⁾ richtig ist, daß mit zunehmender Zähigkeit eines Sols auch die Hydratation wächst, so ist es offenbar, daß Spuren von Alkali den Hydratationsgrad des Kieselsäuresols vermehren müssen. Es wird also die Erklärung von H. FREUNDLICH und H. COHN für die Sensibilisierung der Kieselsäure durch Spuren von Alkali durch den Versuch nicht gestützt.

H. B. OAKLEY³⁾ erklärt die größere Koagulationswirkung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gegenüber CaCl_2 auf Kieselsäuresol durch die Annahme, daß sich an der Oberfläche der Kieselsäurekolloidteilchen Calciumsilikat bildet. Er glaubt, daß die Ladung auf der Kieselsäure von der Dissoziation der Kieselsäure an der Oberfläche der Kolloidteilchen herrührt und daß die Bildung des wenig löslichen Calciumsilikates die elektrische Ladung auf den Kolloidteilchen vermindert. Nach OAKLEY sollte KOH das Sol der Kieselsäure gegen Koagulation durch KCl stabilisieren aber dies erwies sich als nicht richtig. In einer neueren Arbeit⁴⁾

¹⁾ Koll.-Ztschr. 48 (1929), 43; Journ. Indian chem. Soc. 5 (1928), 303.

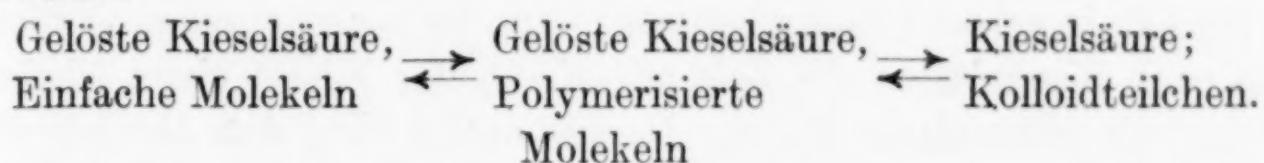
²⁾ Vgl. Z. Elektrochem. 36 (1925), 261; Journ. phys. Chem. 29 (1925), 1506; 33 (1929), 1905.

³⁾ H. B. OAKLEY, Journ. phys. Chem. 30 (1926), 902.

⁴⁾ Journ. phys. Chem. 1930.

konnten wir zeigen, daß diese Ansicht von OAKLEY, WILSON, MICHAELIS u. a. über den Ursprung der elektrischen Ladung auf Kolloidteilchen nicht überall zutrifft.

In einer früheren Mitteilung¹⁾ aus diesem Laboratorium ist der Gedanke ausgesprochen worden, daß die Sensibilisation der Kieselsäure durch eine Spur von Alkali erklärbar ist durch die Tatsache, daß ein Teil der Kieselsäure in molekularem Zustand vorhanden ist, der sich allmählich polymerisiert und zu Kolloidteilchen zusammentritt. Die elektrische Ladung der Kolloidteilchen ist zurückzuführen auf die vorzugsweise Adsorption von Silikationen aus der gelösten Kieselsäure. In einem Sol von Kieselsäure besteht das folgende Gleichgewicht:



Wenn daher OH'-Ionen in ein Sol von Kieselsäure eingeführt werden, so werden die einfachen Molekeln verbraucht und demnach wird die Konzentration der polymerisierten Molekeln vermindert. Die polymerisierten Molekeln geben ein komplexes negatives Ion, das in größerem Umfange durch die Kieselsäure adsorbiert wird als das einfache nichtpolymerisierte Ion. Wir haben gezeigt, daß der Betrag der Adsorption für ein komplexes Ion größer ist, als für ein einfaches Ion. Demnach wird eine Verminderung der Konzentration der polymerisierten Molekeln notwendigerweise zu einer Abnahme der elektrischen Ladung eines Kieselsäuresols führen. Unsere Ergebnisse über die Zähigkeit von Kieselsäurelösungen in Gegenwart von Spuren von OH'-Ionen beweisen, daß die elektrische Ladung der kolloiden Kieselsäure abnimmt, da bei mehr als 20 Solen bewiesen werden konnte, daß eine Abnahme der elektrischen Ladung verbunden ist mit größerer Hydratation und größerer Zähigkeit²⁾. Von W. PAULI und E. VALKO³⁾ ist gefunden worden, daß die kataphoretische Bewegung kolloider Kieselsäure viel geringer ist in Gegenwart von Salzen schwacher Säuren als in Gegenwart von KCl, und dies beweist, daß die Einführung von OH'-Ionen aus hydrolysierbaren Salzen die elektrische Ladung kolloider Kieselsäure merklich herabsetzt.

Wir sind der Meinung, daß Halbkolloide wie die Sole von Molybdän-, Wolfram-, Antimon-, Tellursäure usw. kurz nach ihrer Herstel-

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 184 (1929), 135.

²⁾ l. c.

³⁾ W. PAULI u. E. VALKO, Koll.-Ztschr. 38 (1926), 289.

Stabilisierung durch Spuren von OH' -Ionen eintritt und daß die Stabilität des Sols in Gegenwart von kleinen Mengen H' -Ionen nicht geändert wird.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt, welche die Änderungen der Zähigkeit von Solen der Vanadin- und Wolframsäure durch Alkali und Säuren zeigen.

Vanadinpentoxyd-Sol									
Konzentration = 7,44 g V ₂ O ₅ /l; Temp. = 30°									
Zähigkeit									
Wasser	0,00803
9 cm ³ Sol	+	1 cm ³ Wasser	0,01136
9 „ „	+	0,95 cm ³ H ₂ O	+	0,05 cm ³ n/100-HCl	0,01132
9 „ „	+	0,90 „ H ₂ O	+	0,10 „ n/100-HCl	0,01128
9 „ „	+	0,85 „ H ₂ O	+	0,15 „ n/100-HCl	0,01127
9 „ „	+	0,80 „ H ₂ O	+	0,20 „ n/100-HCl	0,01124
9 „ „	+	0,75 „ H ₂ O	+	0,25 „ n/100-HCl	0,01119
9 „ „	+	0,50 „ H ₂ O	+	0,50 „ n/100-HCl	0,01132
9 „ „	+	1,00 „	+	n/100-HCl	0,01142
9 „ „	+	0,95 „ H ₂ O	+	0,05 „ n/100-NH ₄ OH	0,01141
9 „ „	+	0,90 „ H ₂ O	+	0,10 „ n/100-NH ₄ OH	0,01135

Wolframsäuresol							
Konzentration = 19,52 g WO ₃ /l; Temp. = 30°							
Zähigkeit							
8 cm ³ Sol	+	2 cm ³ Wasser	0,00869
8 „ „	+	1,8 cm ³ Wasser	+	0,2 cm ³ n/100-HCl	.	.	0,00867
8 „ „	+	1,5 „ „	+	0,5 „ n/100-HCl	.	.	0,00866
8 „ „	+	1,0 „ „	+	1,0 „ n/100-HCl	.	.	0,00869
8 „ „	+	1,8 „ „	+	0,2 „ n/100-KOH	.	.	0,00871
8 „ „	+	1,5 „ „	+	0,5 „ n/100-KOH	.	.	0,00872
8 „ „	+	1,0 „ „	+	1,0 „ n/100-KOH	.	.	0,00868
8 „ „	+	0,5 „ „	+	1,5 „ n/100-KOH	.	.	0,00863

Aus dieser Tabelle ergibt sich, daß eine Zunahme der Zähigkeit der Sole eintritt, wenn kleine Mengen Alkali zugesetzt werden, während die Zähigkeit sich in Gegenwart von Säurespuren vermindert. Hierdurch wird die Auffassung gestützt, daß das Verhalten dieser Sole mit dem der Kieselsäure übereinstimmt, bei welchem der molekular gelöste Teil allmählich in kolloide Aggregate übergeht.

Wir haben in einer früheren Mitteilung¹⁾ gezeigt, daß frisch aus Ammoniummolybdat und Salzsäure hergestelltes Sol von Molybdänsäure große Mengen Molybdänsäure molekular gelöst enthält, welche sich allmählich zu größeren Molekeln und Kolloidteilchen vereinigen und schließlich ausgefällt werden, wenn die Zusammenballung fortschreitet. Durch Ultrafiltration wurde bewiesen, daß in 1,550 g frisch hergestellter Molybdänsäure 52,2% im Kolloidzustand vorhanden sind,

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 184 (1929), 135.

während der Rest molekular gelöst ist. Nachdem die Molybdänsäure 120 Stunden gestanden hatte, betrug die Kolloidmenge 54,6%. Es ist darauf hinzuweisen, daß das Molybdänsäuresol sehr stabil war und durch Elektrolyte nicht koaguliert werden konnte, aber in Gegenwart von kleinen Alkalimengen ließ sich das Sol selbst durch einwertige Kationen wie Rb^+ , K^+ , NH_4^+ , Na^+ und Li^+ koagulieren. Nach Zusatz größerer Alkalimengen ließ sich die Koagulation durch Kationen nicht mehr bewirken.

Vor einigen Jahren haben G. JANDER und A. ROSENHEIM¹⁾ gezeigt, daß eine Lösung von Tellursäure einen Teil des Stoffes in molekularer, einen Teil in kolloider Form enthält.

Bei der Koagulation von Tellursäure durch verschiedene einwertige Salze in Gegenwart von Alkali bei 30° wurden die folgenden Ergebnisse erhalten:

200 g Tellursäure im Liter der Lösung
Für jeden Versuch wurden 2 cm³ verwendet
Gesamtvolumen 5 cm³; Zeit: 1/2 Stunde

Zusatz von n-NaOH in cm ³	pH-Wert	Zur Fällung erforderliche Elektrolytmenge				
		RbCl, N/5	NH ₄ Cl, N	KCl, 2N	NaCl, 2N	LiCl, 3N
0,5	6,9	0,90	1,20	0,7	1,15	1,30
0,1	7,5	0,45	0,65	0,35	0,60	0,65
0,5	8,1	0,40	0,55	0,20	0,40	0,55
2,0	8,6	0,45	0,60	0,25	0,55	0,60
2,5	—	0,50	—	0,50	—	—

Wir haben auch die Änderung des pH-Wertes des spezifischen Leitvermögens und der Zähigkeit am Tellursäuresol ermittelt und die folgenden Ergebnisse erhalten.

Konzentration der Tellursäure: 100 g/Liter

Zeit in Tagen	pH-Wert	Spezifisches Leitverm. $\times 10^{-4}$	Viskosität bei 30°
—	5,8	0,773	0,00819
5	5,8	0,773	0,00820
10	5,8	0,775	0,00817

Unsere Ergebnisse lassen erkennen, daß die einfachen Molekeln der Tellursäure sich beim Altern nicht polymerisieren, da der pH-Wert, das Leitvermögen und die Zähigkeit praktisch konstant bleiben. Aus

¹⁾ G. JANDER u. A. ROSENHEIM, Koll.-Ztschr. 22 (1918), 23.

der obigen Tabelle erkennen wir, daß die Fällung der Tellursäure durch Elektrolyte merklich sensibilisiert wird durch kleine Mengen von Alkali. Diese Tatsache läßt sich deuten durch die Anschauung, daß polymerisierte Molekeln von Tellursäure durch kleine Alkalikonzentrationen in einfache Molekeln übergeführt werden. Die angeführten Resultate zeigen, daß die Sole von Kiesel-, Vanadin-, Wolfram-, Molybdän-, Antimon- und Tellursäure viele gemeinsame Eigenschaften besitzen.

Allahabad (Indien), Universität, Chemisches Laboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. März 1930.

Berichtigung zu der Abhandlung:

Über die Dissoziation der Kohlensäure und über ihre Einwirkung auf metallisches Nickel unter Druck

VON ERNST MÜLLER UND ANTON LUBER

In unserer in der Überschrift genannten Abhandlung¹⁾ haben wir bei der Berechnung der Affinitätskonstanten der Kohlensäure unter 50 Atm. Druck an Stelle der in den Nenner zu setzenden Konzentration der nicht dissoziierten Kohlensäure irrtümlich deren Gesamtmenge, also einschließlich des dissoziierten Anteiles, eingesetzt. Unter Berücksichtigung, daß die Konzentration der nicht dissoziierten Kohlensäure bei 50 Atm. Druck

$$6,36 \cdot 10^{-3} - 1,25 \cdot 10^{-3} = 5,11 \cdot 10^{-3}$$

beträgt, errechnet sich die Affinitätskonstante zu

$$\frac{[H'] \cdot [HCO_3']}{[H_2CO_3]} = \frac{(1,25 \cdot 10^{-3})^2}{5,11 \cdot 10^{-3}} = \underline{3,06 \cdot 10^{-4}}.$$

Herr Dr. C. KRÖGER-Breslau, der uns freundlichst auf diese Unstimmigkeit hinwies, machte uns auch die Mitteilung, daß sich nach dem OSTWALD'schen Verdünnungsgesetz, das bei so geringer Konzentration an H_2CO_3 noch gilt, die Affinitätskonstante zu

$$\frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)v} = \frac{0,196^2}{0,804 \cdot \frac{1}{6,36 \cdot 10^{-3}}} = 3,04 \cdot 10^{-4}$$

ergibt.

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 187 (1930), 209.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität.

Preisaufrage der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde

Die Deutsche Gesellschaft für Metallkunde hat auf ihrer letzten Hauptversammlung eine Preisaufrage gestellt, mit dem Wortlaut:

„Das Wesen der metallischen Verbindungen und Mischkristalle“

Die wissenschaftliche Arbeit muß bis zum 1. Juli 1933 eingereicht sein. Die näheren Bedingungen sind erhältlich bei der Geschäftsstelle der „Deutschen Gesellschaft für Metallkunde“, Berlin NW 7, Friedrich-Ebert-Straße 27 (Ingenieurhaus).
